

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-274099

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.CI.

H01L 21/205  
C23C 16/505  
H01L 21/3065  
H05H 1/46

(21)Application number : 2000-085281

(22)Date of filing : 24.03.2000

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

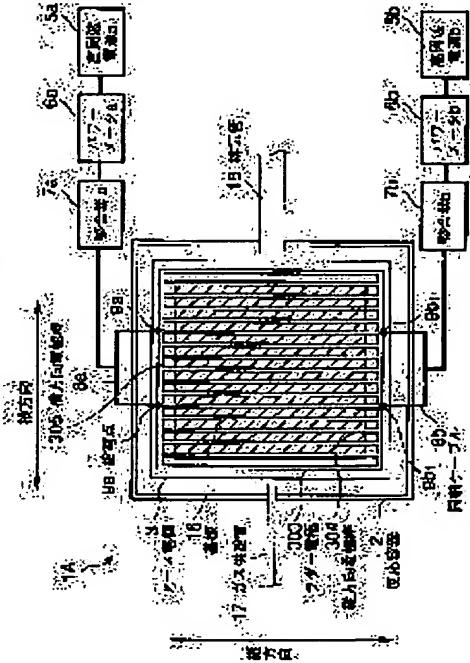
(72)Inventor : YAMAKOSHI HIDEO  
SATAKE KOJI  
TAKEUCHI YOSHIAKI  
MASHIMA HIROSHI  
AOI TATSUFUMI  
MURATA MASAYOSHI

## (54) POWER SUPPLY METHOD TO DISCHARGE ELECTRODE, HIGH- FREQUENCY PLASMA GENERATION METHOD, AND SEMICONDUCTOR- MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a power supply method to a discharge electrode, a high-frequency plasma generation method, and a semiconductor thin-film manufacturing method that can generate a uniform plasma with large area, and perform uniform treatment to a large substrate or the like in a plasma CVD utilizing a very high frequency(VHF) or the like.

**SOLUTION:** In this power supply method to the discharge electrode for generating a discharge state based on high-frequency power that is fed to the discharge electrode, a high-frequency power supply where high frequencies with a different oscillation frequency are independent each other is used, and the generation of a standing wave is inhibited by difference in the frequency of each power supply.



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The electric supply approach to the discharge electrode characterized by supplying the RF of an oscillation frequency which is the electric supply approach to the discharge electrode for generating a discharge condition based on the high-frequency power to which electric power was supplied by the discharge electrode, and is different using the RF generator which carries out mutually-independent, and controlling generating of a standing wave according to the difference of the frequency of each power source.

[Claim 2] The electric supply approach to the discharge electrode characterized by making the difference of the frequency between each RF generator into less than 20% of the oscillation frequency of each RF generator in an approach according to claim 1.

[Claim 3] The electric supply approach to the discharge electrode characterized by controlling the frequency of each RF generator by one set of an oscillator in an approach according to claim 1 or 2.

[Claim 4] Are the electric supply approach for generating a discharge condition based on the high-frequency power to which electric power was supplied, and are two or an RF generator beyond it, and each frequencies differ. The electric supply approach to the discharge electrode characterized by arranging mutually two or more feeding points to a discharge electrode to a symmetric position in the electric supply approach linked to the discharge electrode beyond one or it in one discharge container using the RF generator from which time amount change of each phase contrast differs.

[Claim 5] Are the electric supply approach for generating a discharge condition based on the high-frequency power to which electric power was supplied, and each frequencies differ, using two or the RF generator beyond it. In the electric supply approach which connects with the discharge electrode beyond one or it in one discharge container using the RF generator from which time amount change of each phase contrast differs The electric supply approach to a load electrode, the adjustment machine which performs impedance matching of an RF generator, and the discharge electrode characterized by installing an isolator between the RF generators concerned, reducing the incidence high-frequency power from other RF generators to the RF generator concerned, and protecting the power source concerned.

[Claim 6] It is the electric supply approach that it is characterized by being [ of an average of the difference of the frequency of each RF generator of a frequency ] less than 1% preferably less than 4% in an approach according to claim 5.

[Claim 7] In the electric supply approach which is the electric supply approach for generating a discharge condition based on the high-frequency power to which electric power was supplied, and connects with the discharge electrode beyond one or it in one discharge container using two or the RF generator beyond it The electric supply approach to the discharge electrode characterized by restricting the output of RF generators other than the RF generator concerned, reducing the incidence high-frequency power from other RF generators to the RF generator concerned, and protecting the RF generator concerned with the magnitude of the high-frequency power which carries out incidence to each RF generator from a discharge electrode side.

[Claim 8] Are the electric supply approach for generating a discharge condition based on the high-frequency power to which electric power was supplied, and each frequencies differ, using two or the RF generator beyond it. In the electric supply approach which connects with the discharge electrode beyond one or it in one discharge container using the RF generator from which time amount change of each phase contrast differs The electric supply approach to the discharge electrode characterized by combining the high-frequency power from two or more RF generators by the RF mixer, and supplying electric power to a discharge electrode.

[Claim 9] The electric supply approach to the discharge electrode characterized by changing the distribution of voltage which it is the electric supply approach to the discharge electrode for generating a discharge condition based on the high-frequency power to which electric power was supplied, and the voltage swing of the high-frequency power concerned is changed in time, namely, is produced in the discharge electrode concerned by carrying out AM.

[Claim 10] It is the electric supply approach to the discharge electrode characterized by being shorter than the disappearance life of the activity atom in the plasma generated with the discharge electrode concerned, an activated molecule, or ion, and making preferably or less into 1/2 the period which is the inverse number of the difference of a frequency, or the period which is the inverse number of an AM frequency in the electric supply approach of any or given in one, claim 1 thru/or among 9.

[Claim 11] Life tau:tau \*\*(delta x)2/Q of SiH<sub>3</sub> activated molecule calculated from a bottom type in the electric supply approach of any or given in one, in the period which is the inverse number of the difference of a frequency, or the period which is the inverse number of an AM \*\*\*\*\* claim 1 thru/or among 9 (2D)

It is the electric supply approach to the discharge electrode characterized by D of D= 2.5x10<sup>3</sup> (cm<sup>2</sup>/second) and deltax being shorter than life 1.1x both 10 to 4 both [ either or ] of the distance (cm) from an electrode to a substrate, or a 2 hydrogen-atom radical here at a diffusion coefficient, and carrying out to 1/2 or less preferably here.

[Claim 12] It is the electric supply approach to the discharge electrode characterized by being longer than the generating life of the activity atom in the plasma generated with the discharge electrode concerned, an activated molecule, or ion, and making preferably into 4 or less times the period which is the inverse number of the difference of a frequency, or the period which is the inverse number of an AM frequency more than twice 10 or less times in the electric supply approach of any or given in one, claim 1 thru/or among 9.

[Claim 13] It is the electric supply approach to the discharge electrode characterized by making preferably into one or less ms the period which is the inverse number of the difference of a frequency, or the period which is the inverse number of an AM frequency 1 or less second in the electric supply approach of any or given in one, claim 1 thru/or among 9.

[Claim 14] It is the electric supply approach to the discharge electrode characterized by being longer than the discharge field residence time t of the material gas calculated from a bottom type, and making preferably more than into twice the period which is the inverse number of the difference of a frequency, or the period which is the inverse number of an AM frequency in the electric supply approach of any or given in one, claim 1 thru/or among 9.

t\*\*(S-delta x)/Q, however S are substrate area (cm<sup>2</sup>).

delta x is the distance (cm) from a discharge electrode to a substrate.

Q is a volumetric flow rate (cm<sup>3</sup>/second).

[Claim 15] The electric supply approach to the discharge electrode characterized by a discharge electrode being a ladder mold electrode or a mesh-like electrode in the electric supply approach of any or given in one, among claim 1 thru/or the 14th term.

[Claim 16] The electric supply approach to the discharge electrode characterized by a discharge electrode being an parallel monotonous mold electrode in the electric supply approach of any or given in one, among claim 1 thru/or the 14th term.

[Claim 17] The electric supply approach to the electrode which installs [ in /, among claim 1 thru/or the 16th term / the electric supply approach of any or given in one ] a substrate among discharge electrodes, and the discharge electrode characterized by supplying high-frequency power from the RF generator beyond two sets or it at each of an electrode which does not install a substrate.

[Claim 18] The plasma generating approach characterized by generating the plasma by the electric supply approach of any or given in one, claim 1 thru/or among 17.

[Claim 19] The semi-conductor manufacture approach or the surface treatment approach characterized by attaining film production, etching, or distribution equalization of surface treatment by the plasma generating approach according to claim 18.

[Claim 20] The plasma generating approach characterized by making generating of the activated molecule within the plasma efficient by moving the plasma to claim 1 thru/or the 17th term spatially and in time by the electric supply approach of a publication.

[Claim 21] The semi-conductor manufacture approach or the surface treatment approach characterized by

attaining improvement in the speed of film production, etching, or surface treatment by the plasma generating approach according to claim 18.

[Claim 22] The electric supply approach characterized by being in the range whose frequency of all the RFs used in the electric supply approach, the plasma generating approach, or the semi-conductor manufacture approach of a publication for either claim 1 thru/or the 21st term is 10-800MHz, the plasma generating approach, the semi-conductor manufacture approach, or the surface treatment approach.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the electric supply approach, the plasma generating approach using this, and the semi-conductor manufacture approach to a discharge electrode of the RF plasma generator used for film production of semi-conductors, such as an amorphous silicon used for a solar battery, a thin film transistor, etc., microcrystal silicon, polycrystal thin film silicon, and silicon nitride, and etching of the semi-conductor film. Moreover, it can use also for various kinds of surface treatment using discharge.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] As the configuration of the above-mentioned RF plasma generator, and an example of the manufacture approach of the semi-conductor using it, the example of representation in two the case where a \*\* parallel monotonous mold electrode is used, and at the time of using \*\* ladder electrode is given and explained about the case where an amorphous silicon semi-conductor thin film (henceforth a-Si) is manufactured with plasma chemistry vacuum evaporationo equipment (henceforth PCVD equipment).

[0003] Drawing 8 shows the example of 1 configuration of the equipment using the parallel monotonous mold electrode of \*\* very generally used for a-Si film production. The substrate heater 2 is installed in the reaction container 1, and it grounds electrically. It separates from the substrate heater 2 in the substrate heater 2 and the location which countered 20mm, for example, and a plate electrode 3 is installed in it. External RF generator 4 is connected to a plate electrode 3 through an impedance matching box 5 and a coaxial cable 6. The ground shielding 8 is installed in a plate electrode 3 so that the unnecessary plasma may not generate to the substrate heater 2, the field which counters, and the opposite side.

[0004] The following procedures perform a-Si film production. First, the substrate 16 which produces an a-Si thin film is installed on the substrate heater 2 set, for example as 200 degrees C. SiH4 gas is introduced for example, by rate-of-flow 50scm from a gas supply line 17, and the pressure in the reaction container 1 is adjusted for example, to 100mTorr(s) by adjusting the exhaust velocity of the vacuum pump system linked to the evacuation tubing 18 which is not illustrated. High-frequency power is supplied and the plasma is generated between a substrate 16 and a plate electrode 3. An impedance matching box 5 is adjusted so that high-frequency power may be efficiently supplied to the plasma generating section. In the plasma 19, SiH4 decomposes and a-S \*\* is produced by substrate 16 front face. for example, a 10-minute about room -- the a-Si film of required thickness is produced by producing a film in this condition.

[0005] Drawing 9 shows the example of 1 configuration of the equipment which used the ladder electrode 303 of \*\*. About the ladder electrode, the detail is reported to JP,4-236781,A. Drawing 10 is drawing drawn from [ of drawing 9 ] A so that the structure of the ladder electrode 303 might be known well. Moreover, although the electrode of the shape of a mesh which two electrode groups which put two or more electrodes in order in parallel like a ladder electrode as an electrode configuration into which the ladder electrode was developed were made to go direct, and was arranged is reported to JP,11-111622,A, this is also considered to be a kind of a ladder electrode and can be used similarly.

[0006] The substrate heater 2 (not shown to drawing 10 ) is installed in the reaction container 1, and it grounds electrically. It separates from the substrate heater 2 in the substrate heater 2 and the location which countered 20mm, for example, and the ladder electrode 303 is installed in it. External RF generator 4 is connected to the ladder electrode 303 through an impedance matching box 5 and a coaxial cable 6. The ground shielding 308 is installed in the ladder electrode 303 so that the unnecessary plasma may not generate to the substrate heater 2,

the field which counters, and the opposite side.

[0007] The following procedures perform a-Si film production. First, the substrate 16 which produces the a-Si film is installed on the substrate heater 2 set, for example as 200 degrees C. SiH<sub>4</sub> gas is introduced for example, by rate-of-flow 50sccm from a gas supply line 17, and the pressure in the reaction container 1 is adjusted for example, to 100mTorr(s) by adjusting the exhaust velocity of the vacuum pump system linked to the evacuation tubing 18 which is not illustrated. High-frequency power is supplied and the plasma is generated between a substrate 16 and the ladder electrode 303. An impedance matching box 5 is adjusted so that high-frequency power may be efficiently supplied to the plasma 319 generating section. In the plasma 319, SiH<sub>4</sub> decomposes and the a-Si film is produced by the substrate 16. For example, the a-Si film of \*\*\*\*\* thickness is produced by producing a film in this condition about 10 minutes.

[0008] This example of a configuration has the following descriptions of two points as compared with the example of a configuration of drawing 8. The first description is using the electrode called the ladder mold which constructed \*\*\*\*\* of a circular cross section in the ladder mold, not using a plate electrode as an electrode. Since SiH<sub>4</sub> gas of a raw material flows between electrodes freely, this electrode has the description that feeding is carried out to homogeneity. The second description is having gone to two or more (here four points) parts rather than having supplied electric power to one place of an electrode.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Quality improvement of low-cost-izing according [ the thin film transistor for the thin film semiconductor for solar batteries and flat-panel displays produced using current and the above-mentioned technique ] to high-speed film production and low defect density, the rate of high crystallization, etc. is called for. As the new plasma production approach which fills these demands, there is high RF-ization (30-800MHz) of an RF generator. It is describing that improvement in the speed and quality improvement of a film production rate are compatible with RF-ization reference

Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.424, pp.9, and 1997. It turns out that this high RF is suitable for high-speed high quality film production of the microcrystal Si thin film which attracts attention as a new thin film which replaces a-Si especially recently.

[0010] However, the film production by this high RF has the fault that homogeneity large area film production is difficult. Since the wavelength of a high RF is order comparable as electrode size, this is because the plasma becomes uneven by generating of the electrode top standing wave which makes the main factor the reflected wave produced at an electrode edge etc., the effect on the distribution of voltage by existence of a suspension inductance, the mutual intervention of the plasma and a RF, etc. and a result and film production become an ununiformity.

[0011] \*\* In the above-mentioned example of a configuration given as an example of representation at the time of using an parallel plate electrode, if electrode size exceeds 30cmx30cm or a frequency exceeds 30MHz, the effect of the above-mentioned standing wave will become remarkable, and achievement of \*\*10% of indispensable film production thickness homogeneity will become difficult on semi-conductor film production.

[0012] Drawing 11 is one example of the distribution of voltage by the 100MHz standing wave. Ion saturation current distribution is also shown in coincidence at drawing 11. Since ion saturation current distribution is almost equal to electron density distribution and measurement is easy, generally it is used as an index of plasma distribution. It turns out that the standing wave will have arisen on the electrode if distribution of voltage is seen, and ion saturation current distribution, i.e., plasma distribution, has become an ununiformity corresponding to it.

[0013] In addition to using the ladder electrode, drawing 9 raised on the other hand as an example of representation at the time of using \*\* ladder electrode and drawing 10 are characterized by reducing the standing wave produced notably by supplying electric power to four points by one-point electric supply. However, if electrode size exceeds 30cm or a frequency exceeds 80MHz even in this case, implementation of uniform film production will become difficult.

[0014] The distribution of voltage produced on a ladder electrode when four points supply electric power to drawing 12 by 60MHz and 100MHz is shown. Although 60MHz shows comparatively uniform distribution of voltage, in 100MHz, it is an ununiformity. Moreover, the feeding point location of four points needs to find the optimal location by trial and error, and takes time and effort very much. Furthermore, when film production conditions, such as gas pressure and high-frequency power, are changed, there is a problem that the optimal

location will change.

[0015] Connecting the reactance (coil) which does not have a loss in the opposite side a monotonous parallel electric supply side is proposed as a society also attracts attention and the above problems are described reference Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.377, pp.27, and 1995 until now, for example. This is changing the reflective conditions from the electrode edge of a standing wave, and distribution generates a comparatively even part, for example, near the maximum of a sine wave, on an electrode in the wave of a standing wave, and it lessens distribution of voltage produced in an electrode. However, since this approach does not lose a standing wave from the origin but it is made for an even part to only generate it on an electrode among sine waves, it is to about [ of wavelength ] 1/8 that a homogeneity part is obtained, and equalization of the range exceeding it is theoretically impossible. 100MHz shows the distribution of voltage when carrying out termination of the parallel monotonous end by the reactance (coil) without a loss to drawing 13. Thus, although about 30cm is uniform from a termination edge, it is an ununiformity more than it and this part cannot be used for film production.

[0016] As mentioned above, in plasma generating using a high RF, by the Prior art, the uniform plasma was generated in the large area for a very big substrate which exceeds 1mx1m, and homogeneity processing was not able to be performed.

[0017] in addition -- as the similar technique of this invention -- two -- things -- there is a technique which supplies a RF to two discharge electrodes, respectively, for example, it is explained by M.Noisan, J.Pelletier, ed., "Microwave Excited Plasmas", Technology, 4, second impression, pp.401, and Elsevier Science B.V.1999 in full detail.

[0018] However, one high frequency is used for the purpose of this technique for control of the high frequency of another side of the surface bias voltage of an insulating substrate for plasma production, it is controlling the inflow and incidence energy of activity ion etc. to a substrate, and the uniform plasma is generated in a large area for a big substrate very much, and it completely differs from the purpose which performs homogeneity processing that 1mx1m of this invention is exceeded.

[0019] Are made in order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, and the uniform plasma is made to generate by the large area for a big substrate in the plasma CVD using a high RF (VHF), and it aims at offering the electric supply approach, the RF plasma production equipment, and the semiconductor thin-film-fabrication approach to the discharge electrode which can perform homogeneity processing.

[0020]

[Means for Solving the Problem] The 1st of invention of the high-frequency-discharge electrode which solves said technical problem is devised that uniform film production should be carried out also to the substrate of the very big size exceeding 1mx1m by abolishing theoretically generating of the standing wave produced on an electrode in consideration of such a situation, and making distribution of voltage into homogeneity.

[0021] As an ununiformity generating cause of the plasma consistency in a high RF, as mentioned above, although generating of an electrode top standing wave, the effect on the distribution of voltage by existence of a suspension inductance, the mutual intervention of the plasma and a RF, etc. had been considered, as a result of artificers' examining this wholeheartedly, as described in Object of the Invention, it found out that standing wave generating on an electrode was the main factor. Then, it considered supplying two frequencies to an electrode and producing peat as a means to abolish generating of a standing wave theoretically.

[0022] Below, in order to make it intelligible, it simplifies and explains. That is, if it simplifies to one dimension, the case where two frequencies are supplied from the both ends of one electrode is considered, the decay of waves of each RF can be disregarded further, and each amplitude of a phase constant is equal at 1 and reflection in an electrode edge can ignore small, the wave of the RF supplied from both ends is given by the bottom type (1) and (2), respectively.

[0023]  $\phi_1 = \cos(\omega_1 t - k_1 z) \dots (1)$

$\phi_2 = \cos(\omega_2 t + k_2 z) \dots (2)$

Here, for  $\omega$ , the angular frequency (rad/s) of each wave and  $k$  are [ time amount and  $z$  of the wave number (rad/m) and  $t$  ] locations (m) (s).

[0024] The wave number  $k$  is expressed like a degree type (3) using phase velocity  $v$  (m/s) and angular frequency  $\omega$ .

[0025]  $k_1 = \omega_1/v_1$ ,  $k_2 = \omega_2/v_2$  .... (3)

The distribution of voltage phi on an electrode is expressed with the sum of these waves, i.e., a bottom type, (4).

[0026]

$\Phi = \phi_1 + \phi_2 = \cos(\omega_1 t - k_1 z) + \cos(\omega_2 t + k_2 z) = 2\cos(\omega_{av} t - k_{mod} z) \cos(\omega_{mod} t - k_{ave} z)$  .... (4)

however,  $\omega_{ave} = \omega_1 + \omega_2/2$  and  $\omega_{mod} = \omega_1 - \omega_2/2$ ,  $k_{ave} = k_1 + k_2/2$ , and  $k_{mod} = k_1 - k_2/2$  -- in the case of  $\omega_1 = \omega_2$  (i.e., when the RF of the same frequency is supplied from both ends), it thinks first. This corresponds, when high-frequency power is distributed and supplied to two from the power source of a single, or when two or more RF generators by the RF from a single oscillator are synchronized, it operates and the output is supplied. In this case, distribution of voltage phi is expressed with a bottom type (5).

[0027]

$\Phi = 2\cos(\omega_1 t) \cos(-\omega_1/v_1 z)$  .... (5)

An upper type (5) shows that the carrier wave  $\cos(\omega_1 t)$  of angular frequency  $\omega_1$  and the standing wave which consists of an envelope  $\cos(-\omega_1/v_1 z)$  arise.

[0028] On the other hand, in the case of  $\omega_1 \neq \omega_2$  from which a frequency is different, distribution of voltage phi is searched for by the bottom formula (6).

[0029]

$\Phi = 2\cos(\omega_{av} t - k_{mod} z) \cos(\omega_{mod} t - k_{ave} z)$

.... (6)

It becomes the carrier wave  $\cos(\omega_{av} t - k_{mod} z)$  of angular-frequency  $\omega_{ave}$ , and the modulated wave  $\cos(\omega_{mod} t - k_{ave} z)$  of angular-frequency  $\omega_{mod}$  generally called a "beat" or a "beat", and a modulated wave moves spatially and does not turn into a standing wave from an upper type (6).

[0030] Obtaining high-speed high quality film production using a high RF based on this principle by supplying the RF of a different frequency beyond two or it to an electrode, very much, also with the equipment for big substrate size that  $1m \times 1m$  is exceeded, for example, this invention suppresses generating of the standing wave in an electrode, and offers the electric supply approach to the discharge electrode which enables the uniform plasma and uniform processing.

[0031] Moreover, the second of this invention offers the approach of power-source protection required in order to supply a RF to an electrode from the power source beyond two or it.

[0032] Moreover, the third of this invention offers the approach of raising processing effectiveness by making the period of plasma generating into the period which the activated molecule in the plasma required for the plasma treatment etc. generates efficiently.

[0033] Moreover, the fourth of this invention offers the approach of equalizing reduction of particle, improvement in membranous quality, and film pressure distribution by considering as a period effective for discharge from control of generating of the period of plasma generating of particle, or the discharge field of particle.

[0034] Hereafter, a detail is explained for every claim.

[0035] Invention of the electric supply approach to the high-frequency-discharge electrode of claim 1 which solves said technical problem aims at acquiring effectiveness from using two sets of the independent RF generators as a concrete means to supply two frequencies ( $\omega_1 \neq \omega_2$ ) to an electrode. usually -- for example, when two 60MHz power sources are prepared, it usually comes out that there is a difference in the frequency of about hundreds of kHz for the precision of the oscillator which is alike, respectively and is built in. Therefore,  $\omega_1 \neq \omega_2$  can be automatically realized by this difference, generating of a standing wave can be controlled, and solution of a technical problem can be aimed at by the very easy system.

[0036] Claim 2 makes the difference of a frequency less than 20% in order to prevent this, since the engine performance of film production or etching will fall remarkably from the engine performance of the optimal frequency, if the difference of the frequency between each RF generator is enlarged not much and frequency of one of the two shifts from the optimal frequency greatly.

[0037] With the entire independent power source, since the difference of a frequency may not be stabilized but a problem may arise in repeatability, claim 3 aims at securing repeatability by controlling this to constant value.

[0038] In controlling a standing wave using two or more power sources, the aforementioned-like 1-dimensional modeling needs to be applied, but claim 4 is characterized by arranging mutually two or more feeding points to a discharge electrode to a symmetric position as one concrete condition.

[0039] In controlling a standing wave using two or more power sources, the RF from which a frequency and a phase are different from other power sources to the power source concerned carries out incidence of claim 5. For the purpose of preventing that the power source concerned receives damage between a load electrode, the adjustment machine which performs impedance matching of an RF generator, and this cough RF generator An isolator is installed, the incidence high-frequency power from other RF generators to the RF generator concerned is reduced, and it is characterized by protecting the power source concerned.

[0040] In claim 5, since the frequency bandwidth of the isolator which can actually be manufactured easily is about 4% in 1kW or less of high-frequency power and is about 1% in about 2kW of high-frequency power, claim 6 considers the system construction in within the limits of this, and is characterized by being [ of an average of the difference of the frequency of each RF generator of a frequency ] less than 1% preferably less than 4%.

[0041] In controlling a standing wave using two or more power sources, the RF from which a frequency and a phase are different from other power sources to the power source concerned carries out incidence of claim 7. With the magnitude of the high-frequency power with which the power source concerned carries out incidence of receiving damage to each RF generator from a discharge electrode side for the purpose of preventing Restrict the output of RF generators other than the RF generator concerned, and the incidence high-frequency power from other RF generators to this cough RF generator is reduced. In controlling a standing wave using two or more power sources, claim 8 which is what is characterized by protecting the RF generator concerned by supplying the RF of two or more frequencies from the one feeding point The high-frequency power from two or more RF generators is combined with a RF mixer for the purpose of building a system cheaply compared with the case where it supplies, from the separate feeding point, and it is characterized by supplying electric power to a discharge electrode.

[0042] Claim 9 is characterized by changing the distribution of voltage produced in the discharge electrode concerned, when the voltage swing of high-frequency power is changed in time, namely, carries out AM as means with another using two frequencies as a means to control a standing wave.

[0043] Since it will become the form where the plasma repeats ON/OFF and will have a bad influence on results, such as film production quality, if claim 10 has a late period in the electric supply approach given in any 1 term of claims 1-9 The period which is the inverse number of the difference of a frequency as conditions required in order to prevent this, and to continue the condition of ON in false, Or it is shorter than the disappearance life of the activity atom in the plasma which generates the period which is the inverse number of an AM frequency with the discharge electrode concerned, an activated molecule, or ion, and is characterized by carrying out to 1/2 or less preferably.

[0044] Since it will become the form where the plasma repeats ON/OFF and will have a bad influence on results, such as film production quality, if claim 11 has a late period in the electric supply approach given in any 1 term of claims 1-9 The period which is the inverse number of the difference of a frequency as conditions required in order to prevent this, and to continue the condition of ON in false, Or life tau:tau \*\*(delta x)2/of SiH3 activated molecule concretely called for from a bottom type (7) for the silicon thin film film production using a silane in the period which is the inverse number of an AM frequency (2D) -- (7) Here, D of D= 2.5x10<sup>3</sup> (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) and deltax is shorter than life 1.1x both 10 to 4 both [ either or ] of the distance (cm) from an electrode to a substrate, or a 2 hydrogen-atom radical here at a diffusion coefficient, and it is characterized by carrying out to 1/2 or less preferably.

[0045] Claim 12 is set to the electric supply approach given in any 1 term of claims 1-9. It is aimed at the application which the activity atom, activated molecule, or ion in the plasma begins to generate in the OFF time amount after plasma generating, for example, the application to etching etc. Make a period late purposely, make the OFF time amount of the plasma intentionally, and sufficient OFF time amount to generate the activity atom, activated molecule, or ion in the plasma is held. and as conditions which generate the activity atom concerned, an activated molecule, or ion efficiently by generating the following plasma and turning off again before the activity original hands, activated molecules, or ion in the plasma decrease in number It is longer than the generating life of the activity atom in the plasma which generates the period which is the inverse number of the

difference of a frequency, or the period which is the inverse number of an AM frequency with the discharge electrode concerned, an activated molecule, or ion, and is characterized by taking preferably for 4 or less times more than twice 10 or less times.

[0046] Claim 13 is characterized by aiming at reduction of particle among claims 1-9 by making preferably into one or less ms the period which is the inverse number of the difference of a frequency, or the period which is the inverse number of an AM frequency 1 or less second in the electric supply approach of any or given in one.

[0047] Claim 14 is characterized by aiming at reduction of particle among claims 1-9 by being longer than the discharge field residence time  $t$  of the material gas calculated from a bottom type (8), and making preferably more than into twice the period which is the inverse number of the difference of a frequency in the electric supply approach of any or given in one, or the period which is the inverse number of an AM frequency.

[0048]  $t^{**}(S-\delta x)/Q$  -- (8)

However,  $S$  is substrate area ( $\text{cm}^2$ ).

$\delta x$  is the distance (cm) from a discharge electrode to a substrate.

$Q$  is a volumetric flow rate ( $\text{cm}^3/\text{second}$ ).

Claim 15 is characterized by a discharge electrode being a ladder mold electrode as one concrete condition that the aforementioned-like 1-dimensional modeling is realized simply in the electric supply approach given in any 1 term of claims 1-14.

[0049] Claim 16 is characterized by a discharge electrode being an parallel monotonous mold electrode as an approach generally used for any 1 term of claims 1-14 in the electric supply approach of a publication.

[0050] Claim 17 is set to the electric supply approach given in any 1 term of claims 1-16. The electrode which installs a substrate among discharge electrodes for the purpose of supplying the high-frequency power for being one of the two frequencies for securing homogeneity, and adjusting the incidence energy of the ion to a substrate to a substrate lateral electrode, It is characterized by supplying high-frequency power from the RF generator beyond two sets or it at each of an electrode which does not install a substrate.

[0051] Claim 18 is the plasma generating approach characterized by generating the plasma by the electric supply approach given in any 1 term of claims 1-17.

[0052] Claim 19 is the semi-conductor manufacture approach or the surface treatment approach characterized by attaining film production of a semi-conductor, or distribution equalization of etching by the plasma generating approach according to claim 18.

[0053] Claim 20 is the plasma generating approach characterized by making generating of the activated molecule within the plasma efficient by moving the plasma spatially and in time by the electric supply approach according to claim 1 to 17.

[0054] Claim 21 is the semi-conductor manufacture approach characterized by attaining film production of a semi-conductor, or improvement in the speed of etching by the plasma generating approach according to claim 18.

[0055] They are the electric supply approach characterized by claim 22 being in the range whose frequency of all the RFs used for either of one to claim 21 terms in the electric supply approach, the plasma generating approach, the semi-conductor manufacture approach, or the surface treatment approach of a publication is 10-800MHz, the plasma generating approach, the semi-conductor manufacture approach, or the surface treatment approach.

[0056]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, with reference to an attached drawing, the gestalt of various desirable operations of this invention is explained.

[0057] (Gestalt of the 1st operation) The RF plasma production equipment concerning the 1st operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 1. Equipment 1A is RF plasma production equipment used in order to produce Si semi-conductor thin film for solar batteries, and is equipped with the ladder electrode 303 and the ground electrode 3 as a discharge electrode in the reaction container 2. The reaction container 2 is built airtightly and the gas supply line 17 and the exhaust pipe 18 are carrying out opening to the proper place, respectively. A gas supply line 17 is open for free passage in the source of gas supply which is not illustrated, and the gas for film production is introduced in the reaction container 17 through this. The exhaust pipe 18 is open for free passage to the vacuum pump's which is not illustrated suction side. Incidentally evacuation of the internal pressure of the reaction container 2 can be carried out now to  $1 \times 10^{-6}$ Torr extent with a vacuum pump.

[0058] Confrontation arrangement of the ground electrode 3 and the ladder electrode 303 is carried out with predetermined spacing (for example, spacing of 20mm). The ground electrode 3 is equipped with the device (not shown) for holding the glass substrate 16 as a processed object, and contains the heater (not shown) for heating a substrate 16. The ground electrode 3 is made into 2.1mx2.1m angle size when the processed substrate 16 is 2.0mx2.0m angle size, and it is grounded. In addition, as for the gas diffuser of a gas supply line 17, it is more desirable than the ladder electrode 303 to carry out opening behind, and it is desirable that gas is supplied in parallel from two or more parts.

[0059] Confrontation arrangement of the ladder electrode 303 is carried out in parallel with the substrate 16 which comes to assemble two or more parallel lengthwise direction electrodes 304 and the longitudinal direction electrode 305 of a pair in the shape of a grid, and is held with the ground electrode 3.

[0060] Four feeding point 9a and nine b1 are prepared in the ladder electrode 303. Among these, feeding point 9of \*\* two 1st a is prepared in one longitudinal direction electrode 305, and the 2nd two feeding point nine b1 is formed in the longitudinal direction electrode 305 of another side. In addition, each feeding point 9a and nine b1 are located in the place which divides the longitudinal direction electrode 305 into about three equally, respectively.

[0061] Adjustment machine 7a, power meter 6a, and 1st RF generator 5a are connected to this order through coaxial cable 8a which branches to two 1st feeding point 9a. 1st RF generator 5a builds in the high-frequency oscillator which oscillates a high RF (VHF) with a frequency of 60.0MHz, and high RF (VHF) power with a frequency of 60.0MHz is supplied to the ladder electrode 303 through feeding point 9of \*\* two 1st a. In addition, coaxial cable 8a by the side of an electrode branched using the T junction plug from adjustment machine 7a.

[0062] On the other hand, adjustment machine 7b, power meter 6b, and 2nd RF generator 5b are connected to this order through coaxial cable 8b which branches at the 2nd feeding point nine b1. 2nd RF generator 5b has been independent of 1st RF generator 5a, the high-frequency oscillator which oscillates a high RF (VHF) with a frequency of 60.3MHz is built in, and high RF (VHF) power with a frequency of 60.3MHz is supplied to the ladder electrode 303 through the 2nd two feeding point nine b1. In addition, coaxial cable 8b by the side of an electrode branched using the T junction plug from adjustment machine 7b.

[0063] Thus, in case feeding point 9a which counters, and the high RF (VHF) of a mutually different frequency through nine b1 are supplied to the ladder electrode 303, the difference (this example 0.3MHz) of the frequency between two high RFs (VHF) is important. About the effectiveness, it mentions later.

[0064] It was made for-like 1-dimensional distribution of voltage to arise in each of the lengthwise direction electrode 304 in this example by arranging feeding point 9a and nine b1 in the symmetrical location which makes the core of the whole electrode the middle point at each on two longitudinal direction \*\*\*\*\* 305 which the ladder electrode 303 counters. While the phenomenon of moving the standing wave which this mentions later at high speed was seen and plasma production distribution of the lengthwise direction on each lengthwise direction electrode 304 became homogeneity, plasma production distribution between each lengthwise direction electrode 304 (lateral plasma distribution) was also able to be made into homogeneity.

[0065] In addition, about plasma production distribution of the latter longitudinal direction, equalization of plasma production distribution can be further attained by making it increase the number of the feeding points each from every two upper and lower sides (four totals) further with four upper and lower sides each (eight totals) and eight upper and lower sides (16 totals).

[0066] Moreover, although electric power is supplied from the feeding point of every two upper and lower sides from two power sources 5a and 5b in this example, respectively, equalization of plasma production distribution can be further attained by increasing the number of power sources. For example, it is possible to raise the homogeneity of plasma production distribution further by supplying the high RF (VHF) power of a frequency which is different from four power sources to each of the four feeding points, respectively.

[0067] Drawing 2 is the characteristic ray Fig. showing the result of having measured the luminescence reinforcement of the plasma which took the location on a ladder electrode (arbitration value) along the axis of abscissa, took luminescence reinforcement (arbitration value) along the axis of ordinate, and was generated using equipment 1A of this example with the CCD camera. The place out of which the value low [ the inside of the size of a substrate ] three places has come all over drawing is unrelated to actual luminescence intensity distribution in the part becomes the shadow of a lengthwise direction electrode from on the structure of

equipment, and the plasma is not in sight. In generation of the high RF plasma which used equipment 1A, the thing of a 2mx2m angle for which \*\*7% (127/minimum value 111 of peak prices) of homogeneity of an illuminant cloth, i.e., plasma distribution, can be attained became clear in the big field range very much so that clearly from this drawing.

[0068] Since the standing wave was prevented from standing on an electrode, this is considered by 0.3MHz of frequency differences of RF generator 1 and RF generator 2, i.e., the "beat" by 300kHz. Or it can also be interpreted as the ability of the standing wave to have been moved at 300,000 waves and a high speed in 1 second. That is, if it sees in a very short moment, standing wave distribution has arisen, but since this is moving at high speed, if it sees with a time average, it will be thought that it is uniform distribution.

[0069] on the other hand, the rate to which a standing wave is moved should become quick, so that this delta frequency is large -- although it comes out -- a high RF -- it is the need in order to acquire the film production rate and film production quality which employed the original property efficiently, and to acquire a film production rate and film production quality -- at most -- it is not desirable to use a frequency which is different 20% or more from the frequency of a cycle. Moreover, in order for the adjustment machine used for the incidence prevention to the power source of high-frequency power to function, as for the difference of a frequency, it is still more desirable that it is less than 1%. In this example, from the difference of a frequency being about 0.5%, film production rate quality was good, and the incidence of the RF to a power source was also able to be suppressed to the about [ 100W ] low value so that it might mention later.

[0070] Next, the following procedures performed a-Si film production and microcrystal Si film production.

[0071] First, the substrate 16 of the 2mx2m angle size which produces Si thin film was laid on the substrate heater 3 set, for example as 200 degrees C. SiH4 gas was introduced for example, by rate-of-flow 2000sccm from the gas supply line 17, and, in microcrystal Si film production, in addition to SiH4 gas, the 50000sccm extent style of the hydrogen gas was carried out further, for example. The pressure in the reaction container 1 was adjusted for example, to 200mTorr(s) by adjusting the exhaust velocity of the vacuum pump system linked to evacuation tubing which is not illustrated.

[0072] While supplying high RF (VHF) power with a frequency of 60.0MHz from 1st RF generator 5a, adjusting the 1st and 2nd adjustment machines 7a and 7b, respectively so that high-frequency power may be efficiently supplied to the plasma When high RF (VHF) power with a frequency of 60.3MHz is supplied and the power from both the power sources 5a and 5b was totaled, high RF (VHF) power was supplied so that it might be set to 3000W, and the plasma was made to generate between a substrate 16 and the ladder electrode 303 from 2nd RF generator 5b. In the plasma, SiH4 decomposed and the a-Si film and the microcrystal Si film were produced by the substrate front face. for example, a 10-minute about room -- the film of required thickness was produced by producing a film in this condition. Thickness distribution of the produced sample is measured, a feeding point location is tuned finely, and the optimal distribution was acquired. It was obtained, and homogeneity is \*\*10% and the high speed on for example, microcrystal film production and of 1.0nm/second in a film production rate attained the homogeneity needed with Si thin film semiconductor for solar batteries.

[0073] Furthermore, when the membranous quality of the made film was measured, it is high quality that the Raman peak ratio exceeds 9:1 etc., in addition a refractive index, the spectral characteristic, defect density, etc. hardly changed to the case where a film is produced using the same 60MHz with an about [ 5cmx5cm ] small sample, similarly.

[0074] Since ON/OFF is repeated twice [ 300,000 times x ] in 1 second after this having enough quick ON/OFF of the plasma produced by high-speed migration of a standing wave, namely, a delta frequency being 300kHz, 1 time of OFF time amount becomes 2x10 to 6 or less seconds, and is the disappearance life ( $\tau = (2 \text{ (cm)}) / (2 \times 2.5 \times 10^3 \text{ (cm}^2/\text{second)}) = 8 \times 10 \text{ to } 4 \text{ seconds}$ ) (are fully short) of SiH3 activated molecule. And since it is shorter than disappearance life 1.1x 10 to 4 seconds of a hydrogen atom radical enough, it thinks because ON/OFF of the plasma can be substantially disregarded now in a film production phenomenon.

[0075] Moreover, another effectiveness is that there is very little particle which was obtained by this example and which is generated in the case of film production further. If ON time amount becomes 1 or less second as indicated by precedence reference (36 discharge research No. Yukio Watanabe, Shoji Shiraishi, "silane gas decomposition by RF modulation discharge", 138, P27- 1992), growth of particle will be controlled, and this will be considered to originate in particle hardly occurring substantially if 1kHz or more, i.e., ON time amount, becomes [ an ON/OFF frequency ] one or less ms preferably. That is, by this invention approach, since ON time

amount is made into  $2 \times 10$  to 6 or less seconds, particle can guess that it is in the condition of hardly generating. [0076] In addition, although detailed explanation and illustration are omitted, they can discharge particle, they being able to lengthen OFF time amount conversely and fully being able to spend many hours on discharge of particle, and can also prevent the increment. Namely, 200x200cm, when the substrate area S is the processing conditions of a  $4 \times 105\text{cm}^3/\text{second}$ , they substitutes these numeric values for a bottom type (8), and as for the discharge field residence time t of material gas, the distance delta x from 2 and a discharge electrode to a substrate becomes [ 2cm and a volumetric flow rate Q ] 0.2 seconds. Therefore, by making OFF time amount more than into time amount longer than this time amount t, i.e., 0.2 seconds, preferably at 0.4 twice as many seconds or more as this, particle was discharged from the plasma production field and it has also checked that the increment in the particle within a reaction container was controlled.

[0077]  $t^{**}(S-\delta x)/Q$  -- (8)

In addition, although this example showed the case where a ladder electrode was used to the electrode, instead although optimization of a feeding point location took time and effort when the electrode of the shape of a mesh reported to JP,11-111622,A which is a kind of a ladder electrode was used, 10% of homogeneity was able to be acquired too. Furthermore, although time was further taken in trial-and-error of optimization of the feeding point also when an parallel plate electrode was used, 12% of homogeneity could be acquired and the homogeneity of there there was acquired, without using a complicated electrode like a ladder electrode.

[0078] Moreover, although this example showed the case of the frequency near 60MHz, it checked that there was effectiveness that it is the same also near 20MHz and near 200MHz.

[0079] (Gestalt of the 2nd operation) The equipment concerning the 2nd operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 3 . Drawing 3 is drawing showing the feeder circuit of equipment 1B concerning the 2nd operation gestalt which added modification to the high RF (VHF) feeder circuit of equipment 1A of the 1st operation gestalt shown in drawing 1 . There is an advantage that the service-condition range is expandable from equipment 1A of the above-mentioned 1st operation gestalt by equipment 1B of this operation gestalt with modification of this feeder circuit. It is what also used this example for performing homogeneity film production by the high RF to the substrate of  $2\text{m} \times 2\text{m}$  angle size, and since the configuration in reaction containers other than an electrical power system etc. is the same as that of the gestalt of the 1st operation, explanation of the point that both are common is omitted.

[0080] The point that equipment 1B of this operation gestalt differs from equipment 1A of the 1st operation gestalt is five points of \*\* of a degree - \*\*.

[0081] \*\* Two frequencies from which the crystal oscillator built in each RF generator 5a and 5b in equipment 1A of the above-mentioned 1st operation gestalt differs about the oscillation frequency of an RF generator using an uncertain thing were generated. On the other hand, in equipment 1B of this operation gestalt, the delta frequency is controlled by 2 wave signal generator 20 to constant value. In the former (equipment 1A), when it is two combination in which a delta frequency cannot be chosen as arbitration, therefore only 10Hz delta frequencies are, a standing wave will not move by 10Hz, but the plasma will carry out ON/OFF the period, and it will give \*\*\*\*\* to film production. Moreover, there is a possibility that an oscillation delta frequency may not be stabilized in time, consequently repeatability may become low. On the other hand, in the latter (equipment 1B), it can fix to the optimal delta frequency and can operate.

[0082] \*\* In equipment 1A of the 1st operation gestalt, the protection network (not shown) of each RF generator 5a and 5b was also independent. On the other hand, in equipment 1B of this operation gestalt, when it has only one protection network 22, the incidence power to each power source 5a and 5b was measured by the power meter six a1 and six b2 and either of the magnitude exceeded limiting value, the output of both power sources was restricted. Although the protection network of 1st power-source 5a serves to suppress the output of 1st power-source 5a when it has become large exceeding the permissible dose of 1st power-source 5a by a certain cause in the case of the former (equipment 1A) (for example, the incidence power to 1st power-source 5a) (sum of reflective power and the incidence power from 2nd power-source 5b) The superfluous incidence from 2nd power-source 5b is not suppressed at all, but since it is in a condition as it is, when the worst, 1st power-source 5a may receive damage.

[0083] On the other hand, if the same event as the latter (equipment 1B) happens, a protection network 22 works by the superfluous input to 1st power-source 5a, and since an output is suppressed and the incidence power to 1st power-source 5a is stopped, 1st power-source 5a will not damage the 1st and 2nd power sources 5a

and 5b. If the cause of the superfluous input from 2nd power-source 5b is removed by performing adjustment of adjustment machine 7b etc. where incidence power is stopped, the output of both the power sources 5a and 5b can be raised again, and desired power can be supplied.

[0084] In addition, since Isolators 24a and 24b are inserted in the 1st and 2nd feeder circuits with this operation gestalt, respectively and fault power is usually made not to carry out incidence to power sources 5a and 5b, especially a protection network is unnecessary. However, when it seems that reflective power exceeds the permission power of Isolators 24a and 24b, and Isolators 24a and 24b have stopped operating, the protected operation by this protection network 22 is needed. \*\* In equipment 1A of the 1st operation gestalt, a means to control the power (sum of reflective power and the incidence power from 2nd power-source 5b) which carries out incidence to 1st power-source 5a was only adjustment machine 7a. On the other hand, in equipment 1B of this operation gestalt, it is made the configuration which loses the power which carries out incidence to power sources 5a and 5b from an electrode 303 side by inserting the isolators 24a and 24b which consist of a circulator and a load.

[0085] In the former (equipment 1A), even if it can do completely in zero power with which the output of 1st power-source 5a is reflected from an electrode 303 in adjustment machine 7a, since a phase differs from a frequency, power which carries out incidence to 1st power-source 5a through an electrode 303 and adjustment machine 7a from other power sources, i.e., 2nd power-source 5b, cannot be made into coincidence at zero. Therefore, when this power is large (the power which escapes from an electrode 303 according to the generating condition of the plasma etc. becomes large, becomes small, or is changed), big power carries out incidence to 1st power-source 5a, the condition of 1st power-source 5a is made unstable, and when the worst, 1st power-source 5a may break by the superfluous input. When there is no plasma load before the plasma generates especially, it is easy to become such a situation.

[0086] On the other hand, since Isolators 24a and 24b are inserted in the latter (equipment 1B) feeder circuit, the incidence to power sources 5a and 5b can be altogether absorbed by the load, and destruction of the power sources 5a and 5b by the superfluous input is prevented.

[0087] In addition, when using Isolators 24a and 24b, the frequency bandwidth of the isolator which makes rated value high-frequency power of kilowatt class like especially this example is very narrow. That is, the frequency bandwidth in 1kW or less of high-frequency power is about 4% of an operating frequency, and since it is about 2kW of high-frequency power is about 1%, it needs to suppress the difference of the frequency of 1st power-source 5a and 2nd power-source 5b to these values. Since the oscillation frequency of 1st power-source 5a was set as 60.2MHz with this operation gestalt and the oscillation frequency of 2nd power-source 5b was set as 59.8MHz, the difference of the oscillation frequency of both the power sources 5a and 5b was stored in less than 0.6MHz equivalent to 1% of frequency bandwidth in the case of 2kW rating.

[0088] \*\* Although one power meter 6a and 6b was formed in each (a total of two sets) one line in equipment 1A of the 1st operation gestalt, two a power meter six a1, six a2, six b1, and six b2 were prepared in each one line by equipment 1B of this operation gestalt to this (a total of four sets). Since Isolators 24a and 24b were inserted in the feeder circuit, no matter it may usually be in what adjustment condition, the incidence power six a1 to power sources 5a and 5b, i.e., a power meter, and the reflective power in six a2 are zero. Then, it is because it is necessary to install a power meter six a2 and six b2 in an adjustment machine side, and to also measure the return power from the adjustment machines 7a and 7b rather than Isolators 24a and 24b in order to optimize an adjustment condition.

[0089] \*\* In equipment 1A of the 1st operation gestalt, in order to branch coaxial cables 8a and 8b by the electrode side from the adjustment machines 7a and 7b, the T junction plug was used, but even if there were unequal \*\* of a plasma load, time amount change, etc. by equipment 1B of this operation gestalt to this, Distributors 26a and 26b were used so that stable power distribution might be performed.

[0090] The input control power of a total of 4kW was inputted, and the high speed on for example, microcrystal film production and of 1.5nm/second in a film production rate was obtained by the above improvement. Moreover, thickness homogeneity was \*\*10%. This has cleared the thickness homogeneity needed with Si thin film semiconductor for solar batteries.

[0091] (Gestalt of the 3rd operation) The equipment concerning the 3rd operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 4. Drawing 4 is drawing showing the feeder circuit of equipment 1C concerning the 3rd operation gestalt which added modification to the high RF (VHF) feeder circuit of equipment 1B of the

2nd operation gestalt shown in drawing 3 .

[0092] Equipment 1C is equipped with the independent two power sources 5a and 5b, an oscillator 20, phase detectors 30a and 30b, the phase shift machine 33, and the function generator 34. The two power sources 5a and 5b supply electric power to an electrode 303 independently in high RF (VHF) power with a same frequency of 60MHz, respectively. The phase shift machine 33 is inserted between an oscillator 20 and 2nd power-source 5b, and the phase of the RF to which electric power is supplied from 2nd power-source 5b is shifted. The RF to which electric power is supplied by the electrode 303 from 2nd power-source 5b by this stops synchronizing with the RF to which electric power is supplied by the electrode 303 from 1st power-source 5a, and the electric supply power from both the power sources 5a and 5b is shifted. A function generator 34 is for sending the wave signal of arbitration to the phase shift machine 33, and controlling time amount change of phase contrast.

[0093] If a high RF (VHF) with a frequency of 60MHz is oscillated from an oscillator 20, after one of them is amplified by 1st power-source 5a as it is and it performs phase detection to 1st phase detector 30a by delivery and phase detector 30a through a power meter six a1, isolator 24a, a power meter six a2, and adjustment machine 7a, it will be supplied to an electrode 303 through distributor 26a.

[0094] A phase is shifted to other one line of an oscillation quantity RF (VHF) with the phase shift vessel 33, and after the rest performs phase detection to 2nd phase detector 30b by delivery and phase detector 30b through 2nd power-source 5b, a power meter six b1, isolator 24b, a power meter six b2, and adjustment machine 7b similarly, it is supplied to an electrode 303 through distributor 26b. In this case, a function generator 34 controls so that the phase contrast of Network a and Network b changes in time with the phase shift vessel 33. That is, time amount change of phase contrast inputted into the phase shift machine 33 the arbitration wave signal generated with the function generator 34, and controlled it. Phase contrast detected the phase of each networks a and b with phase detectors 26a and 26b just before each distributors 30a and 30b, sent the detection phasing signal to the phase shift machine 33, and carried out feed back control.

[0095] In this operation gestalt, if it fixes to fixed phase contrast and operates, to a standing wave happening and the plasma becoming an ununiformity, by changing phase contrast in time, a standing wave can be moved and uniform plasma generating and film production thickness distribution can be acquired with the time average within film production time amount. And in case Isolators 24a and 24b and the protection network 22 which are used with the \*\*\*\* 3 operation gestalt operate power sources 5a and 5b like the case of equipment 1B of the operation gestalt of the above 2nd, they contribute to stabilization of power sources 5a and 5b.

[0096] Under the present circumstances, when phase contrast is modulated not much at high speed, the frequency band of a RF exceeds the frequency bandwidth of breadth and Isolators 24a and 24b, and there is possibility of Isolators 24a and 24b being damaged. Then, the spectrum analyzer (not shown) was connected to the phase detecting elements 30a and 30b, and the modulation rate was determined in the range which becomes less than 1% of the frequency which is rating about bandwidth.

[0097] In this example, when the frequency of the phase control signal from a function generator 34 was modulated as 10kHz, bandwidth did not exceed 1%.

[0098] (Gestalt of the 4th operation) The equipment concerning the 4th operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 5 . Drawing 5 is drawing showing the feeder circuit of equipment 1D concerning the 4th operation gestalt which added modification to the high RF (VHF) feeder circuit of equipment 1A shown in drawing 1 .

[0099] Equipment 1D is equipped with the independent two power sources 5a and 5b, two independent power meters 6a and 6b, mixers 40, adjustment machines 7, and distributors 26. With a \*\*\*\* 4 operation gestalt, the high RF (VHF) power of a frequency which is different first, respectively from two sets of independent RF generators 5a and 5b is outputted. This high-frequency power was mixed by the mixer 40, and the ladder electrode 303 was supplied through the adjustment machine 7 and the distributor 26.

[0100] This operation gestalt could acquire less than \*\*10% of thickness homogeneity, and was able to attain the desired end in the simple feeder circuit. Incidentally, with this operation gestalt, time was taken in trial-and-error of optimization of feeding point arrangement, and rating of a mixer 40 restricted the maximum of power to 2kW.

[0101] (Gestalt of the 5th operation) The equipment concerning the 5th operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 6 . Drawing 6 is drawing showing the feeder circuit of equipment 1E concerning the 5th operation gestalt which added modification to the high RF (VHF) feeder circuit of equipment 1A of the

1st operation gestalt shown in drawing 1 .

[0102] Equipment 1E is equipped with the AM oscillator 50, RF generator 5, the power meter 6, the adjustment machine 7, and the distributor 26. It considered as the AM-RF with 60MHz [ of carrier frequencies ], and a modulation frequency of 30MHz by amplifying and obtaining the RF of RF generator 5 with the AM oscillator 50. In this, electric power was supplied to the ladder electrode 303 through the power meter 6, the adjustment machine 7, and the distributor 26.

[0103] According to this operation gestalt, \*\*15% of comparatively uniform thickness distribution was able to be acquired in the simple circuit.

[0104] S.Samukawa, (Gestalt of the 6th operation) "Role of Negative Ions in High-Performance Etching Using Pulse-Time-Modulated Plasma" and Extended Abstract of 4 th International Conference on Reactive As it is in Plasmas, SR 1.04, pp.415, and 1998. When generating the plasma using the gas of a halogen system, for example, the gas of a chlorine system, generating a chlorine anion (Cl-) and using for etching of a semiconductor, conventionally In case it generates, the plasma is extinguished and the plasma is extinguished by carrying out ON/OFF of the power generated from an RF generator, a chlorine anion is generated in large quantities according to the electron attachment effectiveness, Improvement in the speed of etching and quality improvement are attained using the effectiveness that the wall charge produced on a substrate front face disappears. In this example, it is aiming at producing this effectiveness by moving a standing wave. Using equipment 1B of the 2nd operation gestalt shown in drawing 3 , the difference of two different frequencies is set to 4kHz, the plasma was generated using the gas of a halogen system, for example, the gas of a chlorine system, the chlorine anion (Cl-) was generated, and the semi-conductor was etched. At this time, in the part of the film of a standing wave, since the plasma will be in the condition of ON, and the condition of OFF of the plasma in the part of a knot, by moving a standing wave at high speed, it is efficient and can etch by generating a chlorine anion in large quantities and simply at high speed.

[0105] The rate to which a standing wave is moved, i.e., the change period of a phase, was longer than about 100 microseconds of generating time amount of the chlorine anion shown in said reference paper, and it was made into about 250 microseconds so that it might become 4 or less times more than twice. At this time, the time amount of Plasma OFF becomes about 125 microseconds, and sufficient anion generating is acquired. This is realizable by setting the difference of a frequency to 4kHz.

[0106] Furthermore, while a plasma consistency becomes high compared with 13.56MHz used with a conventional method by using 60MHz for the frequency of a RF, when plasma sheath thickness becomes thin, a lot of chlorine anions generated in the plasma flow into a substrate side efficiently, and the effectiveness that an etch rate becomes still quicker is acquired. The about 4 times [ at the time of using the conventional 13.56MHz single frequency ] etch rate was obtained these results. This operation gestalt is applicable also to the surface treatment approaches, such as washing by the plasma of the reaction container used for film production of a silicon thin film etc., and the so-called self-cleaning.

[0107] (Gestalt of the 7th operation) The equipment concerning the 7th operation gestalt of this invention is explained, referring to drawing 7 . Drawing 7 is drawing showing the feeder circuit of equipment 1F concerning the 7th operation gestalt which added modification to the feeding point and the RF frequency of equipment 1A which were shown in drawing 1 .

[0108] Equipment 1F are equipped with 1st power-source 5a which supplies a RF with a frequency of 60.00MHz, 2nd power-source 5b which supplies a RF with a frequency of 13.56MHz, and the two feeding points nine b2 attached in the ground electrode 3 and nine b2.

[0109] When this operation gestalt was applied to etching of the silicon film by halogen system gas NF 3, the high-speed etch rate (about 10nm/(second)) was uniformly obtained by the 1mx1m large area according to the high density nature by 60MHz high high frequency, and the substrate bias effectiveness by 13.56MHz and the depressor effect of the standing wave according to the difference of both frequency further.

[0110] This operation gestalt is applicable also to the surface treatment approaches, such as washing by the plasma of the reaction container used for film production of a silicon thin film etc., and the so-called self-cleaning.

[0111] In addition, although the operation gestalt of the above 1-7 mainly explained the example of a four-point electric supply method, this invention can be applied to other multipoint electric supply methods, such as a two-point electric supply method, a six-point electric supply method, an eight-point electric supply method, a ten-

point electric supply method, and a 12-point electric supply method, without being restricted only to this.

[0112]

[Effect of the Invention] According to this invention, uniform processing can be performed to very big substrate and front face which use a high RF (VHF) for film production, etching processing, etc. of a large area, and also exceed 1mx1m. In spite of being a high RF in plasma-CVD film production etc., the RF plasma production approach, the semi-conductor manufacture approach, and the surface treatment approach of equalizing a cotton RIPURAZUMA consistency broadly are offered.

---

[Translation done.]

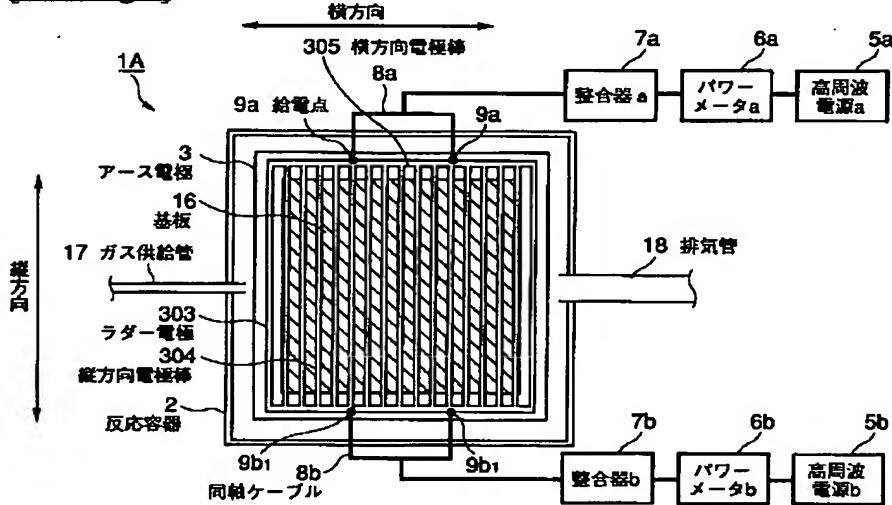
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

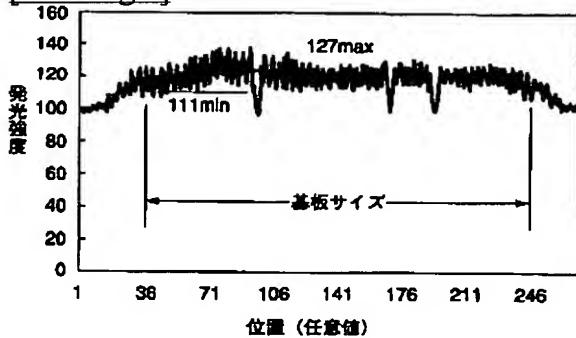
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

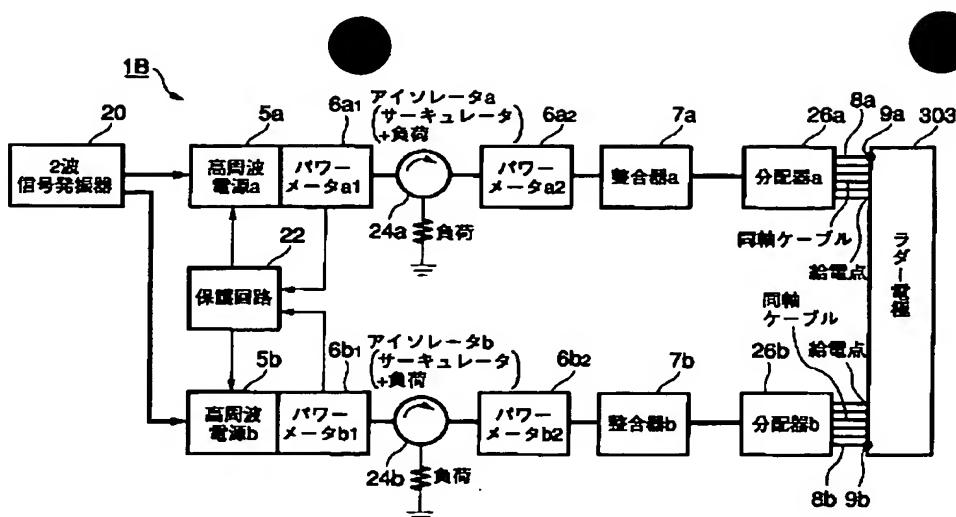
## [Drawing 1]



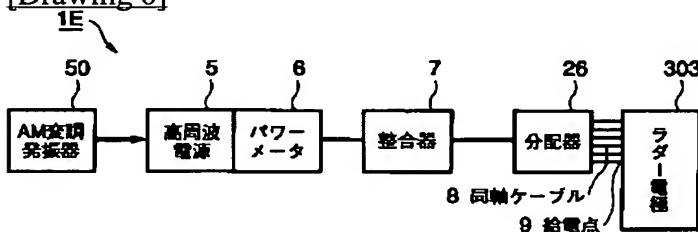
## [Drawing 2]



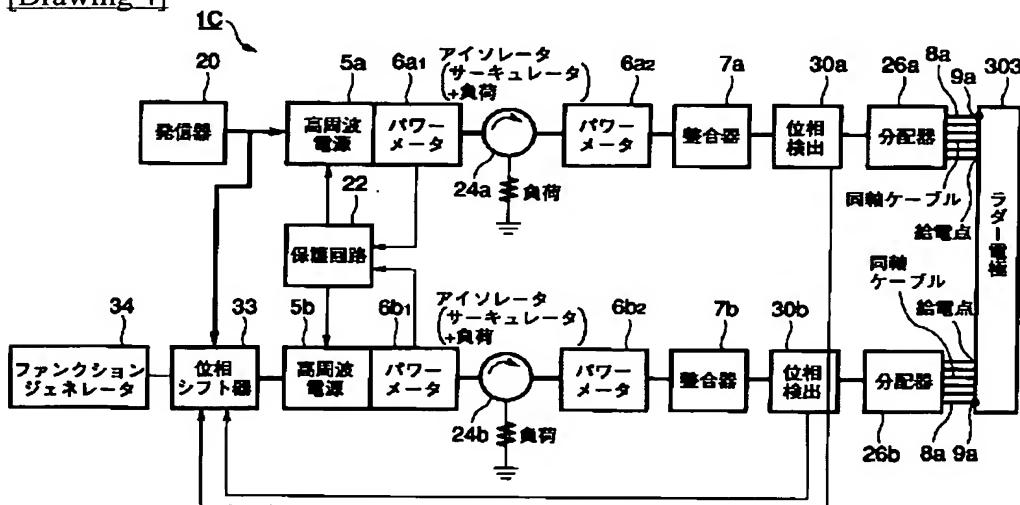
## [Drawing 3]



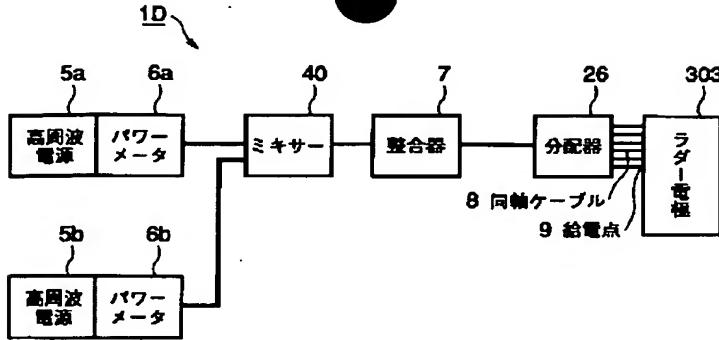
[Drawing 6]



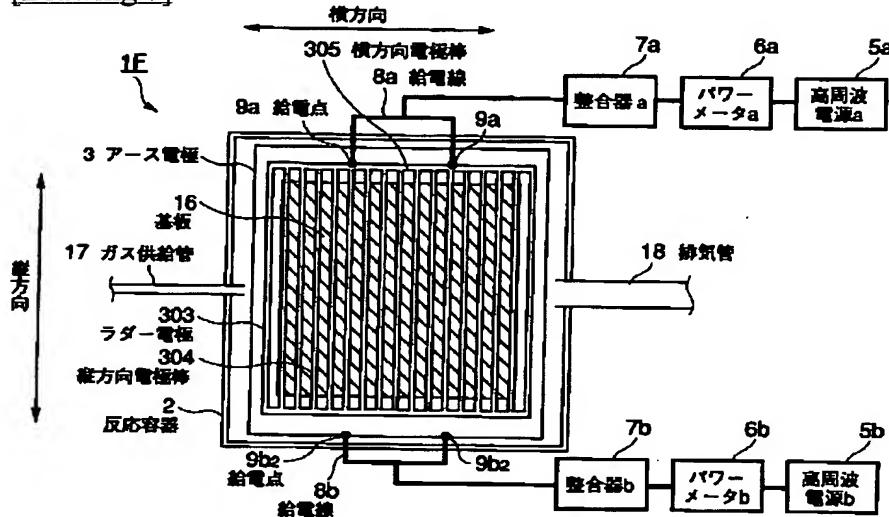
[Drawing 4]



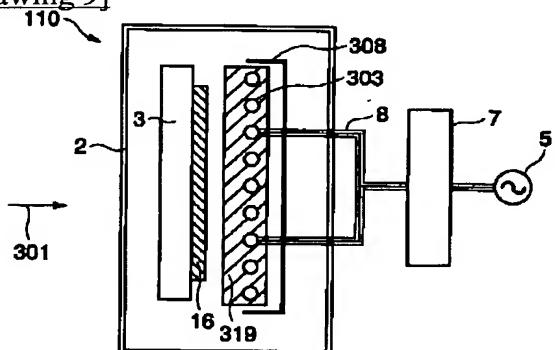
[Drawing 5]



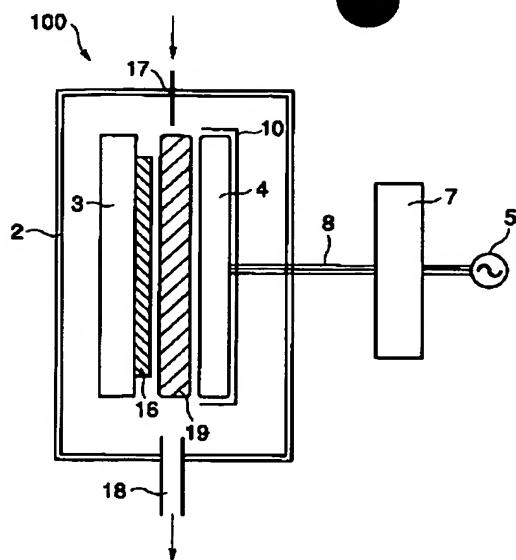
[Drawing 7]



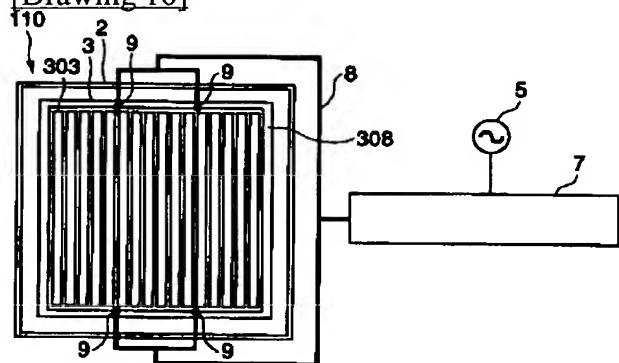
[Drawing 9]



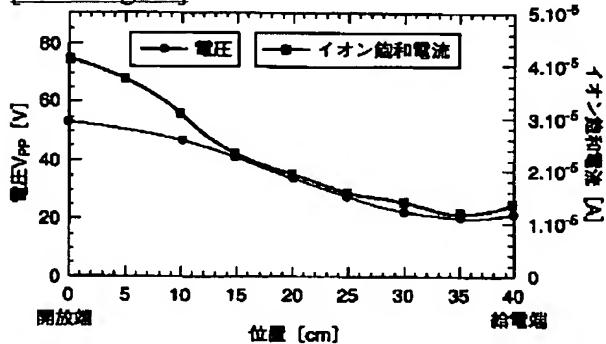
[Drawing 8]



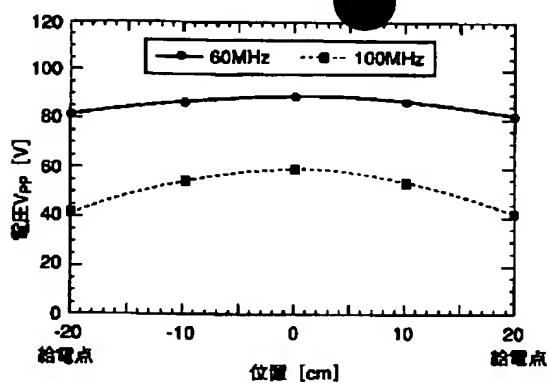
[Drawing 10]



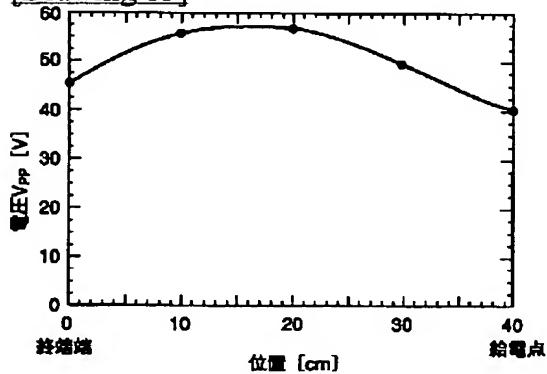
[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Drawing 13]



---

[Translation done.]

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H01L 21/205

H01L 21/205

4K030

C23C 16/505

C23C 16/505

5F004

H01L 21/3065

H05H 1/46

M 5F045

H05H 1/46

H01L 21/302

B

審査請求 有 請求項の数22 O L (全16頁)

(21)出願番号 特願2000-85281(P 2000-85281)

(22)出願日 平成12年3月24日(2000.3.24)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 山越 英男

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72)発明者 佐竹 宏次

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

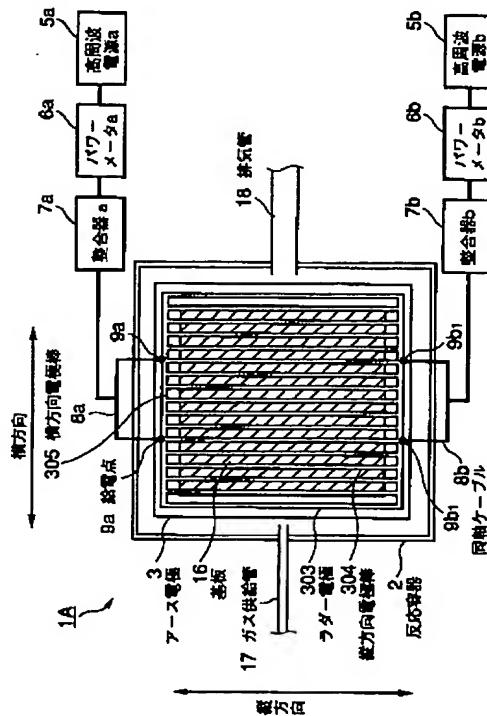
最終頁に続く

(54)【発明の名称】放電電極への給電方法、高周波プラズマ発生方法および半導体製造方法

## (57)【要約】

**【課題】** 高高周波(VHF)を利用するプラズマCVD等において、大きな基板等を対象として、大面積で均一なプラズマを生成させ、均一処理を行うことができる放電電極への給電方法、高周波プラズマ生成装置および半導体薄膜製造方法を提供する。

**【解決手段】** 放電電極に給電された高周波電力に基づいて放電状態を発生させるための放電電極への給電方法であって、異なる発振周波数の高周波を互いに独立する高周波電源を用いて、それぞれの電源の周波数の差により定在波の発生を抑制する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放電電極に給電された高周波電力に基づいて放電状態を発生させるための放電電極への給電方法であって、異なる発振周波数の高周波を互いに独立する高周波電源を用いて供給し、それぞれの電源の周波数の差により定在波の発生を抑制することを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法において、各高周波電源間の周波数の差を、各高周波電源の発振周波数の20%以内とすることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の方法において、各高周波電源の周波数を、一台の発振器により制御することを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項4】 給電された高周波電力に基づいて放電状態を発生させるための給電方法であって、2つまたはそれ以上の高周波電源で、かつ、それぞれの周波数が異なる、もしくは、それぞれの位相差の時間変化が異なる高周波電源を用い、1つの放電容器内の1つまたはそれ以上の放電電極に接続する給電方法において、放電電極への複数の給電点を互いに対称な位置に配置することを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項5】 給電された高周波電力に基づいて放電状態を発生させるための給電方法であって、2つまたはそれ以上の高周波電源を用い、かつ、それぞれの周波数が異なる、もしくは、それぞれの位相差の時間変化が異なる高周波電源を用い、1つの放電容器内の1つまたはそれ以上の放電電極に接続する給電方法において、負荷電極と高周波電源のインピーダンス整合を行う整合器と、当該高周波電源の間に、アイソレータを設置し、当該高周波電源への他の高周波電源からの入射高周波電力を削減し、当該電源を保護することを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項6】 請求項5記載の方法において、各高周波電源の周波数の差が、周波数の平均の4%以内、好ましくは1%以内であることを特徴とする給電方法。

【請求項7】 給電された高周波電力に基づいて放電状態を発生させるための給電方法であって、2つまたはそれ以上の高周波電源を用い、1つの放電容器内の1つまたはそれ以上の放電電極に接続する給電方法において、各高周波電源に放電電極側から入射する高周波電力の大きさにより、当該高周波電源以外の高周波電源の出力を制限し、当該高周波電源への他の高周波電源からの入射高周波電力を削減し、当該高周波電源を保護することを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項8】 給電された高周波電力に基づいて放電状態を発生させるための給電方法であって、2つまたはそれ以上の高周波電源を用い、かつ、それぞれの周波数が異なる、もしくは、それぞれの位相差の時間変化が異なる高周波電源を用い、1つの放電容器内の1つまたはそ

10

20

30

40

50

れ以上の放電電極に接続する給電方法において、複数の高周波電源からの高周波電力を高周波ミキサーにより結合し、放電電極に給電することを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項9】 給電された高周波電力に基づいて放電状態を発生させるための放電電極への給電方法であって、当該高周波電力の電圧振幅を時間的に変化させる、すなわち、AM変調することにより、当該放電電極内に生じる電圧分布を変化させることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項10】 請求項1乃至9のうち何れか1記載の給電方法において、周波数の差の逆数である周期、または、AM変調周波数の逆数である周期を、当該放電電極で発生させるプラズマ中の活性原子もしくは活性分子もしくはイオンの消滅寿命より短く、好ましくは1/2以下とすることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項11】 請求項1乃至9のうち何れか1記載の給電方法において、周波数の差の逆数である周期、または、AM変調周波数の逆数である周期を、下式から計算される  $S_i H_3$  活性分子の寿命  $\tau$  :

$$\tau = (\Delta x)^2 / (2D)$$

ここに、Dは拡散係数で  $D = 2.5 \times 10^3$  (cm<sup>2</sup>/秒)、 $\Delta x$  は電極から基板までの距離 (cm) または二水素原子ラジカルの寿命  $1.1 \times 10^{-4}$  秒の、どちらか一方、もしくは、両方より短く、好ましくは  $1/2$  以下とすることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項12】 請求項1乃至9のうち何れか1記載の給電方法において、周波数の差の逆数である周期、または、AM変調周波数の逆数である周期を、当該放電電極で発生させるプラズマ中の活性原子もしくは活性分子もしくはイオンの発生寿命より長く、かつ、10倍以下、好ましくは2倍以上4倍以下とすることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項13】 請求項1乃至9のうち何れか1記載の給電方法において、周波数の差の逆数である周期、またはAM変調周波数の逆数である周期を、1秒以下、好ましくは1ミリ秒以下とすることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項14】 請求項1乃至9のうち何れか1記載の給電方法において、周波数の差の逆数である周期、またはAM変調周波数の逆数である周期を、下式から計算される原料ガスの放電領域滞在時間  $t$  よりも長く、好ましくは2倍以上とすることを特徴とする放電電極への給電方法。

$$t = (S \cdot \Delta x) / Q$$

ただし、Sは基板面積 (cm<sup>2</sup>)

$\Delta x$  は放電電極から基板までの距離 (cm)

Qは体積流量 (cm<sup>3</sup>/秒)

【請求項15】 請求項1乃至14項のうち何れか1記載の給電方法において、放電電極がラダー型電極または

網目状電極であることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項 16】 請求項 1 乃至 14 項のうち何れか 1 記載の給電方法において、放電電極が平行平板型電極であることを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 16 項のうち何れか 1 記載の給電方法において、放電電極のうち、基板を設置する電極と、基板を設置しない電極のそれぞれに、2 台またはそれ以上の高周波電源から高周波電力を供給することを特徴とする放電電極への給電方法。

【請求項 18】 請求項 1 乃至 17 のうち何れか 1 記載の給電方法によってプラズマを発生させることを特徴とするプラズマ発生方法。

【請求項 19】 請求項 18 記載のプラズマ発生方法によって、製膜、エッチング、もしくは表面処理の分布均一化を図ることを特徴とする半導体製造方法または表面処理方法。

【請求項 20】 請求項 1 乃至 17 項に記載の給電方法によってプラズマを空間的および時間的に移動させることにより、プラズマ内の活性分子の発生を高効率化することを特徴とするプラズマ発生方法。

【請求項 21】 請求項 18 記載のプラズマ発生方法によって、製膜、エッチング、もしくは表面処理の高速化を図ることを特徴とする半導体製造方法または表面処理方法。

【請求項 22】 請求項 1 乃至 21 項のいずれかに記載の給電方法、プラズマ発生方法、または、半導体製造方法において、使用する全ての高周波の周波数が 10 ~ 800 MHz の範囲にあることを特徴とする給電方法、プラズマ発生方法、半導体製造方法、または表面処理方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池や薄膜トランジスタなどに用いられるアモルファスシリコン、微結晶シリコン、多結晶薄膜シリコン、窒化シリコンなどの半導体の製膜や、半導体膜のエッチングに用いられる高周波プラズマ発生装置の放電電極への給電方法、および、これを用いたプラズマ発生方法および半導体製造方法に関する。また、放電を用いた各種の表面処理にも用いることができる。

##### 【0002】

【従来の技術】上記高周波プラズマ発生装置の構成とそれを用いた半導体の製造方法の例として、アモルファスシリコン半導体薄膜（以下、a-Si という）をプラズマ化学蒸着装置（以下 P C V D 装置という）にて製造する場合について、①平行平板型電極を用いた場合と、②ラダー電極を用いた場合の 2 つの場合の代表例を挙げて説明する。

##### 【0003】図 8 は a-Si 製膜にごく一般に用いられ

10

20

30

40

50

る①の平行平板型電極を用いた装置の一構成例を示している。反応容器 1 内に基板ヒータ 2 を設置し、電気的に接地する。基板ヒータ 2 と対向した位置に、基板ヒータ 2 からたとえば 20 mm 離して平板電極 3 を設置する。平板電極 3 には外部の高周波電源 4 をインピーダンス整合器 5 および同軸ケーブル 6 を介して接続する。平板電極 3 には基板ヒータ 2 と対向する面と反対側に不要なプラズマが生成しないようにアースシールド 8 を設置する。

【0004】a-Si 製膜は以下の手順で行う。まず、たとえば 200 °C に設定した基板ヒータ 2 上に a-Si 薄膜を製膜する基板 16 を設置する。ガス供給管 17 から SiH<sub>4</sub> ガスをたとえば流速 50 sccm で導入し、真空排気管 18 に接続した図示しない真空ポンプ系の排気速度を調整することで反応容器 1 内の圧力をたとえば 100 mTorr に調節する。高周波電力を供給し、基板 16 と平板電極 3 の間にプラズマを発生させる。高周波電力が効率良くプラズマ発生部に供給されるようにインピーダンス整合器 5 を調整する。プラズマ 19 中では SiH<sub>4</sub> が分解し、基板 16 表面に a-Si 模が製膜される。たとえば 10 分間程度この状態で製膜を行うことにより必要な厚さの a-Si 膜が製膜される。

【0005】図 9 は②のラダー電極 303 を用いた装置の一構成例を示している。ラダー電極についてはたとえば特開平 4-236781 号公報に詳細が報告されている。図 10 はラダー電極 303 の構造がよく分かるよう图 9 の A 方向から描いた図である。また、ラダー電極を発展させた電極形状として、ラダー電極のように複数の電極棒を平行に並べた電極群を 2 つ直行させて配置させた網目状の電極がたとえば特開平 11-111622 号公報に報告されているが、これもラダー電極の一種と考えられ、同様に用いることができる。

【0006】反応容器 1 内に基板ヒータ 2（図 10 には図示していない）を設置し、電気的に接地する。基板ヒータ 2 と対向した位置に、基板ヒータ 2 からたとえば 20 mm 離してラダー電極 303 を設置する。ラダー電極 303 には外部の高周波電源 4 をインピーダンス整合器 5 および同軸ケーブル 6 を介して接続する。ラダー電極 303 には基板ヒータ 2 と対向する面と反対側に不要なプラズマが生成しないようにアースシールド 308 を設置する。

【0007】a-Si 製膜は以下の手順で行う。まず、たとえば 200 °C に設定した基板ヒータ 2 上に a-Si 膜を製膜する基板 16 を設置する。ガス供給管 17 から SiH<sub>4</sub> ガスをたとえば流速 50 sccm で導入し、真空排気管 18 に接続した図示しない真空ポンプ系の排気速度を調整することで反応容器 1 内の圧力をたとえば 100 mTorr に調節する。高周波電力を供給し、基板 16 とラダー電極 303 の間にプラズマを発生させる。高周波電力が効率良くプラズマ 319 発生部に供給され

るようインピーダンス整合器5を調整する。プラズマ319中ではSiH<sub>4</sub>が分解し、基板16にa-Si膜が製膜される。たとえば10分程度この状態で製膜を行うことにより必重な厚さのa-Si膜が製膜される。

【0008】本構成例は図8の構成例と比較して、以下の2点の特徴がある。第一の特徴は、電極として平板電極を用い、円形断面の電極棒を梯子型に組んだラダー型と呼ばれる電極を用いていることである。本電極は電極棒の間を原料のSiH<sub>4</sub>ガスが自由に流れるので、原料供給が均一に行われるという特徴を持つ。第二の特徴は、給電を電極の1箇所に行うのではなく、複数(ここでは4点)箇所に行っていることである。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】現在、上記技術を用いて作製される太陽電池用薄膜半導体、フラットパネルディスプレイ用薄膜トランジスタなどは、高速製膜による低コスト化、および、低欠陥密度、高結晶化率などの高品質化が求められている。これら要求を満たす新しいプラズマ生成方法として、高周波電源の高周波化(30～800MHz)がある。高周波化により製膜速度の高速化と高品質化が両立されることが、たとえば文献Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 424, pp. 9, 1997に記されている。とくに、a-Siに代る新しい薄膜として注目されている微結晶Si薄膜の高速高品質製膜にこの高周波が適していることが最近分かってきている。

【0010】ところが、この高周波による製膜は、均一大面積製膜が難しいという欠点がある。これは、高周波の波長が電極サイズと同程度のオーダーであることから、電極端などで生じる反射波を主因とする電極上定在波の発生、浮遊インダクタンスの存在による電圧分布への影響、プラズマと高周波との相互干渉などでプラズマが不均一となり、結果、製膜が不均一になるためである。

【0011】①平行平板電極を用いた場合の代表例として挙げた上記構成例において、電極サイズが30cm×30cmを越え、または、周波数が30MHzを越えると、上記定在波の影響が顕著となり、半導体製膜上最低限必要な製膜膜厚均一性±10%の達成が困難になる。

【0012】図11は、100MHzでの定在波による電圧分布の1例である。図11には同時にイオン飽和電流分布も示している。イオン飽和電流分布は、電子密度分布にほぼ等しく、計測が簡単であるので、一般にプラズマ分布の指標として用いられる。電圧分布を見ると電極上に定在波が生じており、それに対応してイオン飽和電流分布すなわちプラズマ分布が不均一になっていることが分かる。

【0013】一方、②ラダー電極を用いた場合の代表例としてあげた図9、図10は、ラダー電極を用いていることに加え、1点給電では顕著に生じてしまう定在波を、4点に給電することにより低減したことを特徴とす

10

20

30

40

50

るものである。しかしながら、この場合でも、電極サイズが30cmを越え、または、周波数が80MHzを越えると均一な製膜の実現が難しくなってくる。

【0014】図12に60MHzおよび100MHzで4点給電したときのラダー電極上に生じる電圧分布を示す。60MHzでは比較的均一な電圧分布を示しているが、100MHzでは不均一になってしまっている。また、4点の給電点位置は、試行錯誤的に最適位置を見つける必要があり、非常に手間暇がかかる。さらに、ガス圧、高周波電力などの製膜条件を変更すると、最適位置が変わってしまうという問題がある。

【0015】以上のような問題は学会でも注目され、これまでに例えれば文献Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 377, pp. 27, 1995に記されているように、平行平板の給電側と反対側にロスのないリアクタンス(コイル)を接続することが提案されている。これは、定在波の電極端からの反射条件を変えることで、定在波の波形の中で分布が比較的平らな部分、たとえば正弦波の極大付近を電極上に発生させて、電極に生じる電圧分布を少なくするものである。しかしながら、この方法は定在波を根本から無くすのではなく、正弦波のうち平らな部分が電極上に発生するようにするだけであるため、均一部分が得られるのは波長の1/8程度までであり、それを越える範囲の均一化は原理的に不可能である。図13に100MHzで平行平板の一端をロスのないリアクタンス(コイル)で終端したときの電圧分布を示す。このように、終端端から30cm程度は均一であるが、それ以上は不均一になってしまっており、この部分は製膜に用いることができない。

【0016】以上のように、高周波を用いたプラズマ発生において、従来の技術では、1m×1mを越えるような非常に大きな基板を対象として、大面積で均一なプラズマを発生し、均一処理を行うことはできなかった。

【0017】なお、本発明の類似技術として、2つのことなる高周波を2つの放電電極にそれぞれ供給する技術があり、たとえば、M. Noisan, J. Pelletier, ed., "Microwave Excited Plasmas", Technology, 4, second impression, pp. 401, Elsevier Science B.V. 1999に詳述されている。

【0018】しかし、この技術の目的は、1つの高周波をプラズマ生成のために、他方の高周波を絶縁性の基板の表面バイアス電圧の制御のために用い、基板への活性イオン等の流入量および入射エネルギーを制御することであり、本発明の1m×1mを越えるような非常に大きな基板を対象として、大面積で均一なプラズマを発生し、均一処理を行う目的とは全く異なるものである。

【0019】本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、高周波(VHF)を利用するプラズマCVDにおいて、大きな基板を対象として、大面積で均一なプラズマを生成させ、均一処理を行うことができ

る放電電極への給電方法、高周波プラズマ生成装置および半導体薄膜製造方法を提供することを目的とする。

### 【0020】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する高周波放電電極の発明の第1は、こうした事情を考慮し、電極上に生じる定在波の発生を原理的に無くし、電圧分布を均一にすることによって、1m×1mを越える非常に大きなサイズの基板に対しても均一な製膜をすべく考案されたものである。

【0021】高周波でのプラズマ密度の不均一発生原因としては、上記のように、電極上定在波の発生、浮遊インダクタンスの存在による電圧分布への影響、プラズマと高周波との相互干渉などが考えられてきたが、発明者らはこれを鋭意検討した結果、発明が解決しようとする課題に記したように、電極上の定在波発生が主因であることを見いだした。そこで、定在波の発生を原理的に無くす手段として、電極に2つの周波数を供給してピートを生じさせることを考えた。

### 【0022】以下に、わかりやすくするため簡単化して

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = \cos(\omega_1 t - k_1 z) + \cos(\omega_2 t + k_2 z) = 2 \cos(\omega_{av} t - k_{ad} z) \cos(\omega_{ad} t - k_{av} z) \quad (4)$$

ただし、

$$\omega_{av} = \omega_1 + \omega_2 / 2, \quad \omega_{ad} = \omega_1 - \omega_2 / 2,$$

$$k_{av} = k_1 + k_2 / 2, \quad k_{ad} = k_1 - k_2 / 2$$

まず、 $\omega_1 = \omega_2$ の場合、すなわち、両端から同じ周波数の高周波を供給した場合を考える。これは、たとえば単一の電源から高周波電力を2つに分配して供給した場

$$\phi = 2 \cos(\omega_1 t) \cos(-\omega_1 / v_1 \cdot z) \quad (5)$$

上式(5)から、角周波数 $\omega_1$ のキャリア波 $\cos(\omega_1 t)$ と、一般的に「ピート」もしくは「うなり」と呼ばれる角周波数 $\omega_{ad}$ の変調波 $\cos(-\omega_1 / v_1 \cdot z)$ からなる定在波が生じてしまうことが分かる。

$$\phi = 2 \cos(\omega_{av} t - k_{ad} z) \cos(\omega_{ad} t - k_{av} z) \quad (6)$$

上式(6)から、角周波数 $\omega_{av}$ のキャリア波 $\cos(\omega_{av} t - k_{ad} z)$ と、一般的に「ピート」もしくは「うなり」と呼ばれる角周波数 $\omega_{ad}$ の変調波 $\cos(\omega_{ad} t - k_{av} z)$ となり、変調波は空間的に移動し、定在波となることがない。

【0030】本発明はこの原理に基づき、2つまたはそれ以上の異なる周波数の高周波を電極に供給することにより、高周波を用いて高速高品質製膜を得ながら、例えれば1m×1mを越えるような非常に大きな基板サイズを対象とした装置でも、電極での定在波の発生を抑え、均一なプラズマおよび均一な処理を可能とする放電電極への給電方法を提供するものである。

【0031】また、本発明の第二は、2つまたはそれ以上の電源から高周波を電極に供給するために必要な電源保護の方法を提供するものである。

【0032】また、本発明の第三は、プラズマ発生の周期を、そのプラズマ処理に必要なプラズマ中の活性分子

10

説明する。すなわち、1次元に簡略化し、2つの周波数を1本の電極の両端から供給する場合を考え、さらに、それぞれの高周波の波の減衰が無視でき、かつ、それぞれの振幅が1で位相定数が等しく、かつ、電極端での反射が小さく無視できるとすれば、両端から供給される高周波の波はそれぞれ下式(1)及び(2)で与えられる。

$$\phi_1 = \cos(\omega_1 t - k_1 z) \quad (1)$$

$$\phi_2 = \cos(\omega_2 t + k_2 z) \quad (2)$$

ここで、 $\omega$ はそれぞれの波の角周波数(rad/s)、 $k$ は波数(rad/m)、 $t$ は時間(s)、 $z$ は位置(m)である。

【0024】波数 $k$ は、位相速度 $v$ (m/s)および角周波数 $\omega$ を用いて次式(3)のように表される。

$$k_1 = \omega_1 / v_1, \quad k_2 = \omega_2 / v_2 \quad (3)$$

電極上の電圧分布 $\phi$ は、これらの波の和、すなわち下式(4)で表される。

### 【0026】

合、もしくは、単一の発振器からの高周波で複数の高周波電源を同期させて運転しその出力を供給した場合に相当する。この場合、電圧分布 $\phi$ は下式(5)で表される。

### 【0027】

【0028】一方、周波数の違う $\omega_1 \neq \omega_2$ の場合には、下式(6)で電圧分布 $\phi$ が求められる。

### 【0029】

などが効率よく発生する周期にすることにより、処理効率を向上させる方法を提供するものである。

【0033】また、本発明の第四は、プラズマ発生の周期をパーティクルの発生の抑制、またはパーティクルの放電領域からの排出に効果的な周期とすることにより、パーティクルの低減、膜質の向上、膜圧分布を均一化する方法を提供するものである。

【0034】以下、各請求項ごとに詳細を説明する。

【0035】前記課題を解決する請求項1の高周波放電電極への給電方法の発明は、2つの周波数( $\omega_1 \neq \omega_2$ )を電極に供給する具体的な手段として、2台の独立した高周波電源を用いることより効果を得ることを狙ったものである。通常、たとえば60MHzの電源を2台用意した場合、それぞれに内蔵されている発振器の精度のため、数百kHz程度の周波数の違いがあるのが普通である。したがって、この違いにより $\omega_1 \neq \omega_2$ が自動的に成り立ち、定在波の発生が抑制でき、非常に簡単なシステ

40

50

ムで課題の解決が図れる。

【0036】請求項2は、各高周波電源間の周波数の差を余り大きくして、片方の周波数が最適な周波数から大きくずれてしまうと、製膜やエッティングの性能が、最適な周波数の性能から著しく低下してしまうので、これを防止するため、周波数の差を20%以内としたものである。

【0037】請求項3は、全くの独立した電源では、周波数の差が安定せず、再現性に問題が生じることがあるので、これを一定値に制御することにより、再現性を確保することを目的としたものである。

【0038】請求項4は、複数電源を用いて定在波を抑制するにあたり、前記の1次元的なモデル化が当てはまる必要があるが、1つの具体的な条件として放電電極への複数の給電点を互いに対称な位置に配置することを特徴としたものである。

【0039】請求項5は、複数電源を用いて定在波を抑制するにあたり、当該電源に他の電源から周波数および位相の違う高周波が入射し、当該電源が損傷を受けることを防止することを目的とし、負荷電極と高周波電源のインピーダンス整合を行う整合器と、当該高周波電源の間に、アイソレータを設置し、当該高周波電源への他の高周波電源からの入射高周波電力を削減し、当該電源を保護することを特徴とするものである。

【0040】請求項6は、請求項5において、実際に容易に製作できるアイソレータの周波数帯域幅が、高周波電力1kW以下において4%程度であり、高周波電力2kW程度において1%程度であることから、この範囲内でのシステム構築を考え、各高周波電源の周波数の差を周波数の平均の4%以内、好ましくは1%以内であることを特徴とするものである。

【0041】請求項7は、複数電源を用いて定在波を抑制するにあたり、当該電源に他の電源から周波数および位相の違う高周波が入射し、当該電源が損傷を受けることを防止することを目的とし、各高周波電源に放電電極側から入射する高周波電力の大きさにより、当該高周波電源以外の高周波電源の出力を制限し、当該高周波電源への他の高周波電源からの入射高周波電力を削減し、当該高周波電源を保護することを特徴とするものである。請求項8は複数電源を用いて定在波を抑制するにあたり、1つの給電点から複数の周波数の高周波を供給することにより、別々の給電点から供給する場合と比べて安価にシステムを構築することを目的として、複数の高周波電源からの高周波電力を高周波ミキサにより結合し、放電電極に給電することを特徴とするものである。

【0042】請求項9は、定在波を抑制する手段として2つの周波数を用いるのとは別の手段として、高周波電力の電圧振幅を時間的に変化させる、すなわち、AM変調することにより、当該放電電極内に生じる電圧分布を変化させることを特徴とするものである。

【0043】請求項10は請求項1~9のいずれか1項に記載の給電方法において、周期が遅いとプラズマがON/OFFを繰り返す形となってしまい、製膜品質などの結果に悪影響を及ぼすので、これを防ぐため、擬似的にONの状態を続けるために必要な条件として、周波数の差の逆数である周期、または、AM変調周波数の逆数である周期を、当該放電電極で発生させるプラズマ中の活性原子もしくは活性分子もしくはイオンの消滅寿命より短く、好ましくは1/2以下とすることを特徴とするものである。

【0044】請求項11は請求項1~9のいずれか1項に記載の給電方法において、周期が遅いとプラズマがON/OFFを繰り返す形となってしまい、製膜品質などの結果に悪影響を及ぼすので、これを防ぐため、擬似的にONの状態を続けるために必要な条件として、周波数の差の逆数である周期、または、AM変調周波数の逆数である周期を、シランを用いたシリコン薄膜製膜を対象として具体的に、下式(7)から求められるSiH<sub>4</sub>活性分子の寿命τ:

$$\tau = (\Delta x)^2 / (2D) \quad \dots (7)$$

ここに、Dは拡散係数でD=2.5×10<sup>-3</sup>(cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)、Δxは電極から基板までの距離(cm)または二水素原子ラジカルの寿命1.1×10<sup>-4</sup>秒の、どちらか一方、もしくは、両方より短く、好ましくは1/2以下とすることを特徴とするものである。

【0045】請求項12は、請求項1~9のいずれか1項に記載の給電方法において、プラズマ中の活性原子もしくは活性分子もしくはイオンがプラズマ発生後のOFF時間に発生し始める応用、たとえばエッティングなどへの応用を対象として、わざと周期を遅くして故意にプラズマのOFF時間を作り、プラズマ中の活性原子もしくは活性分子もしくはイオンが発生するのに充分なOFF時間を保持し、かつ、そのプラズマ中の活性原もしくは活性分子もしくはイオンが減少するまえに次のプラズマを発生させて再度OFFすることによって効率的に当該活性原子もしくは活性分子もしくはイオンを発生させる条件として、周波数の差の逆数である周期、または、AM変調周波数の逆数である周期を、当該放電電極で発生させるプラズマ中の活性原子もしくは活性分子もしくはイオンの発生寿命より長く、かつ10倍以下、好ましくは2倍以上4倍以下とすることを特徴とするものである。

【0046】請求項13は、請求項1~9のうち何れか1記載の給電方法において、周波数の差の逆数である周期、またはAM変調周波数の逆数である周期を、1秒以下、好ましくは1ミリ秒以下とすることにより、パーティクルの低減を図ることを特徴とするものである。

【0047】請求項14は、請求項1~9のうち何れか1記載の給電方法において、周波数の差の逆数である周期、またはAM変調周波数の逆数である周期を、下式

(8) から計算される原料ガスの放電領域滞在時間  $t$  よりも長く、好ましくは2倍以上とすることにより、パーティクルの低減を図ることを特徴とするものである。

$$【0048】 t \approx (S \cdot \Delta x) / Q \quad \dots (8)$$

ただし、Sは基板面積 ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta x$  は放電電極から基板までの距離 ( $\text{cm}$ )

Qは体積流量 ( $\text{cm}^3/\text{秒}$ )

請求項15は、請求項1～14のいずれか1項に記載の給電方法において、前記の1次元的なモデル化が簡単に成り立つ1つの具体的な条件として放電電極がラダー型電極であることを特徴とするものである。

【0049】請求項16は、請求項1～14のいずれか1項に記載の給電方法において、一般的に用いられる方法として、放電電極が平行平板型電極であることを特徴とするものである。

【0050】請求項17は、請求項1～16のいずれか1項に記載の給電方法において、基板側電極に、均一性を確保するための2周波数の1つであり、かつ、基板へのイオンの入射エネルギーを調整するための高周波電力を供給することを目的に、放電電極のうち、基板を設置する電極と、基板を設置しない電極のそれぞれに、2台またはそれ以上の高周波電源から高周波電力を供給することを特徴とするものである。

【0051】請求項18は、請求項1～17のいずれか1項に記載の給電方法によって、プラズマを発生させることを特徴とするプラズマ発生方法である。

【0052】請求項19は、請求項18に記載のプラズマ発生方法によって、半導体の製膜もしくはエッチングの分布均一化を図ることを特徴とする半導体製造方法または表面処理方法である。

【0053】請求項20は、請求項1～17に記載の給電方法によってプラズマを空間的および時間的に移動させることにより、プラズマ内の活性分子の発生を高効率化することを特徴とするプラズマ発生方法である。

【0054】請求項21は、請求項18に記載のプラズマ発生方法によって、半導体の製膜もしくはエッチングの高速化を図ることを特徴とする半導体製造方法である。

【0055】請求項22は、請求項1～21項のいずれかに記載の給電方法、プラズマ発生方法、半導体製造方法または表面処理方法において、使用する全ての高周波の周波数が10～800MHzの範囲にあることを特徴とする給電方法、プラズマ発生方法、半導体製造方法または表面処理方法である。

#### 【0056】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照して本発明の種々の好ましい実施の形態について説明する。

【0057】(第1の実施の形態) 図1を参照しながら本発明の第1の実施形態に係る高周波プラズマ生成装置を説明する。装置1Aは、太陽電池用Si半導体薄膜を

10

20

30

40

40

50

製膜するために用いられる高周波プラズマ生成装置であり、その反応容器2内に放電電極としてのラダー電極303およびアース電極3を備えている。反応容器2は気密につくられ、ガス供給管17および排気管18が適所にそれぞれ開口している。ガス供給管17は図示しないガス供給源に連通し、これを通って製膜用ガスが反応容器17内に導入されるようになっている。排気管18は図示しない真空ポンプの吸引側に連通している。ちなみに真空ポンプにより反応容器2の内圧は $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 程度まで真空排気することができるようになっている。

【0058】アース電極3とラダー電極303とは所定の間隔(例えば20mmの間隔)をもって対面配置されている。アース電極3は、被処理体としてのガラス基板16を保持するための機構(図示せず)を備え、基板16を加熱するためのヒータ(図示せず)を内蔵している。アース電極3は、被処理基板16が $2.0 \text{ m} \times 2.0 \text{ m}$ 角サイズである場合は $2.1 \text{ m} \times 2.1 \text{ m}$ 角サイズとし、接地されている。なお、ガス供給管17のガス吹き出し口は、ラダー電極303よりも後方に開口していることが望ましく、複数箇所からガスが並行に供給されることが好ましい。

【0059】ラダー電極303は、平行な複数本の縦方向電極棒304と一対の横方向電極棒305とを格子状に組み立ててなるものであり、アース電極3により保持される基板16と平行に配置されている。

【0060】ラダー電極303には4つの給電点9a, 9b, が設けられている。このうち2つの第1の給電点9aは一方の横方向電極棒305に設けられ、2つの第2の給電点9bは他方の横方向電極棒305に設けられている。なお、各給電点9a, 9bは横方向電極棒305をほぼ三等分するところにそれぞれ位置している。

【0061】2つの第1の給電点9aには分岐する同軸ケーブル8aを介して整合器7a, パワーメータ6a, 第1の高周波電源5aがこの順に接続されている。第1の高周波電源5aは周波数60.0MHzの高周波(VHF)を発振する高周波発振器を内蔵しており、2つの第1の給電点9aを介してラダー電極303に周波数60.0MHzの高周波(VHF)パワーが供給されるようになっている。なお、整合器7aから電極側の同軸ケーブル8aは、T分岐プラグを用いて分岐した。

【0062】一方、第2の給電点9bには分岐する同軸ケーブル8bを介して整合器7b, パワーメータ6b, 第2の高周波電源5bがこの順に接続されている。第2の高周波電源5bは、第1高周波電源5aから独立しており、周波数60.3MHzの高周波(VHF)を発振する高周波発振器を内蔵しており、2つの第2の給電点9bを介してラダー電極303に周波数60.3MHzの高周波(VHF)パワーが供給されるよう

になっている。なお、整合器7bから電極側の同軸ケーブル8bは、T分岐プラグを用いて分岐した。

【0063】このように対向する給電点9a, 9b<sub>1</sub>を介して互いに異なる周波数の高高周波(VHF)をラダー電極303に供給する際に、2つの高高周波(VHF)間の周波数の差(本実施例では0.3MHz)が重要である。その効果については後述する。

【0064】本実施例では、ラダー電極303の対向する2本の横方向電極棒305上のそれぞれに、電極全体の中心を中点とする対称的な位置に給電点9a, 9b<sub>1</sub>を配置することによって、縦方向電極棒304のそれぞれに1次元的な電圧分布が生じるようにした。これにより後述する定在波を高速で移動させるという現象が見られ、それぞれの縦方向電極棒304上の縦方向のプラズマ生成分布が均一になるとともに、それぞれの縦方向電極棒304相互間のプラズマ生成分布(横方向のプラズマ分布)も均一にすることができた。

【0065】なお、後者の横方向のプラズマ生成分布については、給電点数を上下各2点(総数4点)から、さらに上下各4点(総数8点)、上下各8点(総数16点)と増加させていくことにより、さらにプラズマ生成分布の均一化を図ることができる。

【0066】また、本実施例では2つの電源5a, 5bから上下2点ずつの給電点からそれぞれ給電しているが、電源数を増やすことによりさらにプラズマ生成分布の均一化を図ることができる。例えば、4つの電源から4つの給電点の各々に異なる周波数の高高周波(VHF)パワーをそれぞれ供給することにより、さらにプラズマ生成分布の均一性を向上させることができた。

【0067】図2は、横軸にラダー電極上の位置(任意値)をとり、縦軸に発光強度(任意値)をとって、本実施例の装置1Aを用いて生成したプラズマの発光強度をCCDカメラにより測定した結果を示す特性線図である。図中にて基板のサイズの内側で3カ所低い値がでているところは装置の構造上から縦方向電極棒の影になってプラズマが見えない箇所にあたり、実際の発光強度分布とは無関係である。この図から明らかのように、装置1Aを用いた高高周波プラズマの生成では2m×2m角という非常に大きな領域範囲で、発光分布すなわちプラズマ分布の均一性±7%(最高値127/最小値111)を達成できることが判明した。

【0068】これは、高周波電源1と高周波電源2の周波数差0.3MHzすなわち300kHzによる「ビート」により、電極上に定在波が立たないようにすることができたためと考えられる。もしくは、定在波を1秒間に30万波長分、高速で移動させることができたと解釈することもできる。すなわち、非常に短い瞬間で見ると定在波分布が生じているが、これが高速で移動しているために、時間平均で見ると均一な分布となっていると考えられる。

10

20

30

40

50

【0069】一方、この周波数差が大きいほど定在波を移動させる速度は速くなるはずであるが、高高周波元來の特性を生かした製膜速度や製膜品質を得るために、製膜速度や製膜品質を得るために必要な高高周波の周波数から20%以上異なる周波数を用いることは好ましくない。また、高周波電力の電源への入射防止に用いる整合器が機能するためには、周波数の差は1%以内であることがさらに好ましい。本実施例では周波数の差が0.5%程度であることから、後述するように、製膜速度品質も良く、かつ電源への高周波の入射も100W程度の低い値に抑えることができた。

【0070】次に、a-Si製膜や微結晶Si製膜を以下の手順で行った。

【0071】まず、例えば200°Cに設定した基板ヒータ3上にSi薄膜を製膜する2m×2m角サイズの基板16を載置した。ガス供給管17からSiH<sub>4</sub>ガスをたとえば流速2000sccmで導入し、さらに微結晶Si製膜の場合には、SiH<sub>4</sub>ガスに加えて水素ガスをたとえば50000sccm程度流した。真空排気管に接続した図示しない真空ポンプ系の排気速度を調整することで反応容器1内の圧力を例えば200mTorrに調節した。

【0072】高周波電力が効率良くプラズマに供給されるように第1及び第2の整合器7a, 7bをそれぞれ調整しつつ、第1高周波電源5aからは周波数60.0MHzの高高周波(VHF)電力を供給するとともに、第2高周波電源5bからは周波数60.3MHzの高高周波(VHF)電力を供給し、両電源5a, 5bからのパワーを合計すると例えば3000Wとなるように高高周波(VHF)電力を供給し、基板16とラダー電極303との間にプラズマを生成させた。プラズマ中ではSiH<sub>4</sub>が分解し、基板表面にa-Si膜や微結晶Si膜が製膜された。例えば10分間程度この状態で製膜を行うことにより必要な厚さの膜が製膜された。製膜されたサンプルの膜厚分布を測定し、給電点位置を微調整し、最適な分布が得られるようにした。製膜速度はたとえば微結晶製膜において1.0nm/秒という高速が得られ、均一性は±10%であり、太陽電池用Si薄膜半導体で必要とされる均一性を達成した。

【0073】さらに、できた膜の膜質を測定したところ、例えばラマンピーク比が9:1を越えるなど高品質で、その他、屈折率、分光特性、欠陥密度なども同様に、5cm×5cm程度の小サンプルで同じ60MHzを用いて製膜した場合とほとんど変わなかった。

【0074】これは、定在波の高速な移動によって生じるプラズマのON/OFFが、十分速く、すなわち、周波数差が300KHzであることから、1秒間に30万回×2回ON/OFFが繰り返されるため、一回のOFF時間は2×10<sup>-6</sup>秒以下となり、SiH<sub>4</sub>活性分子の消滅寿命((τ = (2(cm))<sup>2</sup> / (2×2.5×1

$0^3 \text{ (cm}^2/\text{秒}) = 8 \times 10^{-4} \text{ 秒}$  よりも十分に短く、かつ、水素原子ラジカルの消滅寿命  $1.1 \times 10^{-4}$  秒) よりも十分短いので、製膜現象においてプラズマの ON/OFF を実質的に無視できるようになるためと考えられる。

【0075】また、本実施例で得られた更にもう一つの効果は、製膜の際に発生するパーティクルが非常に少ないことである。これは、先行文献（渡辺征夫、白石正治、「高周波変調放電によるシランガス分解」、放電研究No. 138、P27-36、1992）に記載されているように、ON時間が1秒以下になるとパーティクルの成長が抑制され、好ましくはON/OFF周波数が1kHz以上すなわちON時間が1ミリ秒以下になると実質的にほとんどパーティクルが発生しないことに起因しているものと考えられる。すなわち、本発明方法ではON時間を $2 \times 10^{-6}$ 秒以下としていることからパーティクルがほとんど発生しない状態にあると推察することができる。

【0076】なお、詳しい説明と図示は省略するが、逆にOFF時間を長くしてパーティクルの排出に十分に時間をかけてパーティクルを排出し、その増加を防止することもできる。すなわち、基板面積Sが $200 \times 200 \text{ cm}^2$ 、放電電極から基板までの距離 $\Delta x$ が2cm、体積流量Qが $4 \times 10^5 \text{ cm}^3/\text{秒}$ の処理条件の場合に、これらの数値を下式(8)に代入して原料ガスの放電領域滞在時間tは0.2秒となる。よって、OFF時間を該時間tより長い時間、すなわち0.2秒以上に、好ましくは2倍の0.4秒以上にすることによって、プラズマ生成領域からパーティクルを排出し、反応容器内のパーティクルの増加が抑制されることも確認できた。

$$[0077] t = (S \cdot \Delta x) / Q \quad \cdots (8)$$

なお、本実施例では電極にラダー電極を用いた場合を示したが、その代わりにラダー電極の一種である特開平11-111622号公報に報告されている網目状の電極を用いた場合、給電点位置の最適化に手間を要したが、やはり均一性10%を得ることができた。さらに、平行平板電極を用いた場合にも、給電点の最適化の試行錯誤にさらに手間取ったが、均一性12%を得ることができ、ラダー電極のような複雑な電極を用いずにそこそこの均一性が得られた。

【0078】また、本実施例では60MHz付近の周波数の場合を示したが、20MHz付近や200MHz付近でも同様の効果があることを確認した。

【0079】(第2の実施の形態) 図3を参照しながら本発明の第2の実施形態に係る装置について説明する。図3は、図1に示した第1実施形態の装置1Aの高周波(VHF)給電回路に変更を加えた第2の実施形態に係る装置1Bの給電回路を示す図である。この給電回路の変更により本実施形態の装置1Bでは上記第1実施形態の装置1Aよりも運転条件範囲を拡大することができるという利点がある。本実施例でも $2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ 角サイズ

10

20

30

40

50

の基板への高周波による均一製膜をおこなうのに用いたもので、電源系以外の反応容器内などの構成は第1の実施の形態と同様であるので、両者が共通する点の説明は省略する。

【0080】本実施形態の装置1Bが第1実施形態の装置1Aと異なる点は、次の①～⑤の5点である。

【0081】①高周波電源の発振周波数について、上記第1実施形態の装置1Aではそれぞれの高周波電源5a, 5bに内蔵される水晶発振器が不確かなことを利用して異なる2つの周波数を発生させていた。これに対して本実施形態の装置1Bでは、2波信号発生器20により周波数差を一定値に制御することにしている。前者(装置1A)では、周波数差を任意に選ぶことができず、したがって、例えば周波数差が10Hzしかない2つの組合せになってしまった場合に、定在波は10Hzでしか移動せず、プラズマがその周期でON/OFFしてしまい、製膜に悪影響を与えてしまう。また、発振周波数差が時間的に安定せず、その結果、再現性が低くなるおそれがある。これに対して後者(装置1B)では最適な周波数差に固定して運転することができる。

【0082】②第1実施形態の装置1Aでは、それぞれの高周波電源5a, 5bの保護回路(図示せず)も独立であった。これに対して本実施形態の装置1Bでは1つの保護回路22のみを有し、それぞれの電源5a, 5bへの入射電力をパワーメータ6a<sub>1</sub>, 6b<sub>2</sub>で測定し、その大きさのいずれか一方が制限値を越えると、両方の電源の出力を制限するようにした。前者(装置1A)の場合、例えば第1電源5aへの入射電力(反射電力と、第2電源5bからの入射電力の和)が、何らかの原因で第1電源5aの許容量を超えて大きくなってしまった場合に、第1電源5aの保護回路は第1電源5aの出力を抑える働きをするが、第2電源5bからの過剰な入射はまったく抑えられずそのままの状態であるので、最悪の場合には第1電源5aが損傷を受けることがある。

【0083】これに対して後者(装置1B)に同じ事象が起これば、第1電源5aへの過剰入力により保護回路22が働いて、第1及び第2電源5a, 5bともに出力が抑えられ、第1電源5aへの入射電力は抑えられるので、第1電源5aが損傷することはない。入射電力が抑えられた状態で整合器7bの調整などを行うことにより、第2電源5bからの過剰入力の原因を取り除けば、再び両電源5a, 5bの出力をあげることができ、所望の電力を供給することができる。

【0084】なお、本実施形態ではアイソレータ24a, 24bを第1及び第2の給電回路にそれぞれ挿入し、通常は過電力が電源5a, 5bに入射しないようにしているので、とくに保護回路は必要ない。しかし、反射電力がアイソレータ24a, 24bの許容電力を越えてしまい、アイソレータ24a, 24bが作動しなくなってしまったような場合に、この保護回路22による保

護動作が必要になる。③第1実施形態の装置1Aでは、第1電源5aに入射する電力（反射電力と、第2電源5bからの入射電力の和）を抑制する手段は整合器7aのみであった。これに対して本実施形態の装置1Bではサーキュレータと負荷からなるアイソレータ24a, 24bを挿入することにより、電極303側から電源5a, 5bに入射する電力を無くす構成にしている。

【0085】前者（装置1A）では、第1電源5aの出力が電極303から反射されてくる電力は整合器7aで完全にゼロにできたとしても、他の電源すなわち第2電源5bから電極303と整合器7aを通って第1電源5aに入射してくる電力は、位相や周波数が異なるため、同時にゼロにすることはできない。したがって、この電力が大きい場合（プラズマの発生状態などによって電極303を抜けてくる電力は、大きくなったり小さくなったり変動する）、第1電源5aに大きな電力が入射してしまい、第1電源5aの状態を不安定にし、最悪の場合は過剰入力により第1電源5aが壊れてしまう可能性もある。特に、プラズマが生成する前のプラズマ負荷がない場合に、このような状況になりやすい。

【0086】これに対して後者（装置1B）の給電回路にはアイソレータ24a, 24bを挿入しているので、電源5a, 5bへの入射を負荷で全て吸収することができ、過剰入力による電源5a, 5bの破壊が防止される。

【0087】なお、アイソレータ24a, 24bを使用する場合、特に本実施例のようなキロワット級の高周波電力を定格値とするアイソレータの周波数帯域幅は非常に狭い。すなわち、高周波電力1kW以下における周波数帯域幅は使用周波数の4%程度であり、高周波電力2kW程度におけるそれは1%程度であることから、第1電源5aと第2電源5bとの周波数の差をこれらの値に抑える必要がある。本実施形態では第1電源5aの発振周波数を60.2MHzに設定し、第2電源5bの発振周波数を59.8MHzに設定したので、両電源5a, 5bの発振周波数の差を、2kW定格の場合の周波数帯域幅1%に相当する0.6MHz以内におさめた。

【0088】④第1実施形態の装置1Aでは、一系統にパワーメータ6a, 6bを1台ずつ（合計2台）設けたが、これに対して本実施形態の装置1Bでは、一系統に2台ずつパワーメータ6a<sub>1</sub>, 6a<sub>2</sub>, 6b<sub>1</sub>, 6b<sub>2</sub>を設けた（合計4台）。給電回路にアイソレータ24a, 24bを挿入したので、通常はどんな整合状態にあっても電源5a, 5bへの入射電力すなわちパワーメータ6a<sub>1</sub>, 6a<sub>2</sub>における反射電力はゼロである。そこで、整合状態を最適化するためにアイソレータ24a, 24bよりも整合器側にパワーメータ6a<sub>2</sub>, 6b<sub>2</sub>を設置し、整合器7a, 7bからの戻り電力も測定する必要があるからである。

【0089】⑤第1実施形態の装置1Aでは、整合器7

10

20

30

40

50

a, 7bより電極側で同軸ケーブル8a, 8bを分岐するためにT分岐プラグを用いたが、これに対して本実施形態の装置1Bでは、プラズマ負荷の不均等や、時間変化などがあっても安定な電力分配が行われるように、分配器26a, 26bを使用した。

【0090】以上の改善により、入力パワー合計4kWを入力し、製膜速度はたとえば微結晶製膜において1.5nm/秒という高速が得られた。また、膜厚均一性は±10%であった。これは、太陽電池用Si薄膜半導体で必要とされる膜厚均一性をクリアしている。

【0091】（第3の実施の形態）図4を参照しながら本発明の第3の実施形態に係る装置について説明する。図4は、図3に示した第2実施形態の装置1Bの高高周波（VHF）給電回路に変更を加えた第3の実施形態に係る装置1Cの給電回路を示す図である。

【0092】装置1Cは、独立の2つ電源5a, 5bと、発振器20と、位相検出器30a, 30bと、位相シフト器33と、ファンクションジェネレータ34とを備えている。2つ電源5a, 5bは、同じ周波数60MHzの高高周波（VHF）パワーを電極303にそれぞれ独立に給電するようになっている。位相シフト器33は、発振器20と第2電源5bとの間に挿入され、第2電源5bから給電される高周波の位相をシフトさせるようになっている。これにより第2電源5bから電極303に給電される高周波は第1電源5aから電極303に給電される高周波と同期しなくなり、両電源5a, 5bからの給電パワーがシフトされる。ファンクションジェネレータ34は、任意の波形信号を位相シフト器33に発信し、位相差の時間変化を制御するためのものである。

【0093】発振器20から周波数60MHzの高高周波（VHF）を発振させると、その一系統はそのまま第1電源5aで増幅され、パワーメータ6a<sub>1</sub>、アイソレータ24a、パワーメータ6a<sub>2</sub>、整合器7aを介して第1位相検出器30aに送り、位相検出器30aで位相検出を行ってから、分配器26aを介して電極303に供給される。

【0094】発振高高周波（VHF）の他の一系統は、位相シフト器33で位相をシフトされ、後は同様に第2電源5b、パワーメータ6b<sub>1</sub>、アイソレータ24b、パワーメータ6b<sub>2</sub>、整合器7bを介して第2位相検出器30bに送り、位相検出器30bで位相検出を行ってから、分配器26bを介して電極303に供給される。この場合に、位相シフト器33で系統aと系統bとの位相差が時間的に変化するように、ファンクションジェネレータ34が制御する。すなわち位相差の時間変化はファンクションジェネレータ34によって発生させた任意波形信号を位相シフト器33に入力して制御した。位相差は、各分配器30a, 30bの直前において各系統a, bの位相を位相検出器26a, 26bにより検出

し、検出位相信号を位相シフト器 33 に送り、フィードバック制御した。

【0095】この実施形態において、一定の位相差に固定して運転すれば定在波が起こってプラズマが不均一になってしまうのに対し、位相差を時間的に変化させることにより、定在波を移動させることができ、製膜時間内の時間平均により均一なプラズマ発生及び製膜膜厚分布を得ることができる。そして、本第3実施形態で使用しているアイソレータ 24a, 24b と保護回路 22 は、上記第2の実施形態の装置 1B の場合と同様に電源 5a, 5b を作動させる際に、電源 5a, 5b の安定化に寄与する。

【0096】この際、位相差をあまり高速で変調すると、高周波の周波数帯域が広がり、アイソレータ 24a, 24b の周波数帯域幅を超えてしまい、アイソレータ 24a, 24b が損傷するなどの可能性がある。そこで、スペクトラムアナライザ(図示せず)を位相検出部 30a, 30b に接続し、帯域幅を定格である周波数の 1% 以内になる範囲で変調速度を決定した。

【0097】本実施例ではファンクションジェネレータ 34 からの位相制御信号の周波数を 10 kHz として変調したところ、帯域幅は 1% を越えなかった。

【0098】(第4の実施の形態) 図5を参照しながら本発明の第4の実施形態に係る装置について説明する。図5は、図1に示した装置 1A の高高周波(VHF)給電回路に変更を加えた第4の実施形態に係る装置 1D の給電回路を示す図である。

【0099】装置 1D は、独立の 2つ電源 5a, 5b と、独立の 2つのパワーメータ 6a, 6b と、ミキサー 40 と、整合器 7 と、分配器 26 とを備えている。本第4実施形態では、まず 2台の独立した高周波電源 5a, 5b からそれぞれ異なる周波数の高高周波(VHF)電力を output する。この高周波電力をミキサー 40 で混合し、整合器 7 および分配器 26 を介してラダー電極 30 3 に供給した。

【0100】本実施形態は、±10% 以内の膜厚均一性を得ることができ、単純な給電回路で所期の目的を達することができた。ちなみに本実施形態では、給電点配置の最適化の試行錯誤に手間取り、またミキサー 40 の定格により電力の最大値を 2 kW に制限された。

【0101】(第5の実施の形態) 図6を参照しながら本発明の第5の実施形態に係る装置について説明する。図6は、図1に示した第1実施形態の装置 1A の高高周波(VHF)給電回路に変更を加えた第5の実施形態に係る装置 1E の給電回路を示す図である。

【0102】装置 1E は、AM変調発振器 50 と、高周波電源 5 と、パワーメータ 6 と、整合器 7 と、分配器 26 とを備えている。高周波電源 5 の高周波を、AM変調発振器 50 で增幅して得ることにより、キャリア周波数 60 MHz, 変調周波数 30 MHz のAM変調高周波と

10

20

30

40

50

した。これを、パワーメータ 6、整合器 7、分配器 26 を介してラダー電極 30 3 に給電した。

【0103】本実施形態によれば、簡易な回路で比較的均一な±15% の膜厚分布を得ることができた。

【0104】(第6の実施の形態) S. Samukawa, "Role of Negative Ions in High-Performance Etching Using Pulse-Time-Modulated Plasma", Extended Abstract of 4th International Conference on Reactive Plasmas, SR 1.04, pp. 415, 1998. にあるように、ハロゲン系のガス、例えば、塩素系のガスを用いてプラズマを発生させ、塩素負イオン(C1-)を発生させて半導体のエッティングに用いる場合、従来は、高周波電源から発生する電力をON/OFFすることにより、プラズマを発生、消滅させプラズマが消滅する際に電子付着効果により大量に塩素負イオンが発生することと、基板表面に生じる壁電荷が消滅する効果を用いてエッティングの高速化、高品質化を図っている。本実施例ではこの効果を定在波を移動することによって生じさせることを狙っている。図3に示した第2の実施形態の装置 1B を用いて、2つの異なる周波数の差を 4 kHz とし、ハロゲン系のガス、例えば、塩素系のガスを用いてプラズマを発生させ、塩素負イオン(C1-)を発生させ、半導体のエッティングを行った。この時、定在波の膜の部分ではプラズマがONの状態、節の部分ではプラズマがOFFの状態になるので定在波を高速で移動させることにより高効率で大量にかつ簡単に塩素負イオンを発生させエッティングを高速で行うことができる。

【0105】定在波を移動させる速度、すなわち、位相の変化周期は、前記参考論文に示されている塩素負イオンの発生時間約 100 μ秒より長く、2倍以上4倍以下になるように、250 μ秒程度とした。このとき、プラズマ OFF の時間が 125 μ秒程度となり、充分な負イオン発生が得られる。これは周波数の差を 4 kHz にすることにより実現できる。

【0106】さらに、高周波の周波数に 60 MHz を用いることによって従来法で用いられる 13.56 MHz とくらべてプラズマ密度が高くなると同時にプラズマシース厚さが薄くなることにより、プラズマ中で発生する大量の塩素負イオンが効率的に基板面に流入し、エッティング速度がさらに速くなる効果が得られる。これらの結果、従来の 13.56 MHz 単一周波数を用いた場合の4倍程度のエッティング速度が得られた。本実施形態は、シリコン薄膜などの製膜に用いる反応容器のプラズマによる洗浄、いわゆるセルフクリーニングなどの表面処理方法にも応用することができる。

【0107】(第7の実施の形態) 図7を参照しながら本発明の第7の実施形態に係る装置について説明する。図7は、図1に示した装置 1A の給電点および高周波周波数に変更を加えた第7の実施形態に係る装置 1F の給電回路を示す図である。

【0108】装置1Fは、周波数60.00MHzの高周波を供給する第1電源5aと、周波数13.56MHzの高周波を供給する第2電源5bと、アース電極3に取り付けられた2つの給電点9b<sub>1</sub>, 9b<sub>2</sub>とを備えている。

【0109】本実施形態をハロゲン系ガスNF<sub>3</sub>によるシリコン膜のエッティングに適用したところ、60MHzの高周波による高密度性と、13.56MHzによる基板バイアス効果、さらに、両者の周波数の差による定在波の抑制効果により、1m×1mの大面積に均一に、かつ高速なエッティング速度(10nm/秒程度)が得られた。

【0110】本実施形態は、シリコン薄膜などの製膜に用いる反応容器のプラズマによる洗浄、いわゆるセルフクリーニングなどの表面処理方法にも応用することができる。

【0111】なお、上記1～7の実施形態では主に4点給電方式の例について説明したが、本発明はこれのみに限られることなく、2点給電方式、6点給電方式、8点給電方式、10点給電方式、12点給電方式など他の多点給電方式にも適用することができる。

#### 【0112】

【発明の効果】本発明によれば、大面積の製膜およびエッティング処理等に高周波(VHF)を用いて1m×1mをも越えるような非常に大きな基板や表面に対し、均一な処理を行うことができる。プラズマCVD製膜等においては高周波であるにも拘わらず広範囲にわたりプラズマ密度を均一化できる高周波プラズマ生成方法、半導体製造方法および表面処理方法が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る放電電極への給電方法に用いた装置の高周波電源回路および反応容器を示す構成ブロック図。

【図2】第1の実施形態により得られた2m×2mサイズ基板の処理を目的としたプラズマ発光強度分布の均一性を測定した結果を示す特性線図。

【図3】本発明の第2の実施形態に係る放電電極への給電方法に用いた装置の高周波電源回路を示す構成ブロック図。

【図4】本発明の第3の実施形態に係る放電電極への給電方法に用いた装置の高周波電源回路を示す構成ブロック図。

【図5】本発明の第4の実施形態に係る放電電極への給電方法に用いた装置の高周波電源回路を示す構成ブロック図。

【図6】本発明の第5の実施形態に係る放電電極への給

電方法に用いた装置の高周波電源回路を示す構成ブロック図。

【図7】本発明の第7の実施形態に係る放電電極への給電方法に用いた装置の高周波電源回路を示す構成ブロック図。

【図8】従来の平行平板電極の裏側中央の1点に給電する方式のPCVD装置を示す断面ブロック図。

【図9】従来のラダー電極の4点に給電する方式のPCVD装置を示す断面ブロック図。

【図10】図9の従来装置を別の方向から見た図。

【図11】100MHzで電極の1点に給電したときの電圧分布およびイオン飽和電流分布をそれぞれ示す特性線図。

【図12】60MHzおよび100MHzでラダー電極に4点給電したときの電圧分布を示す特性線図。

【図13】100MHzで平行平板電極の一端をリアクタンスで終端したときの電圧分布を示す特性線図。

#### 【符号の説明】

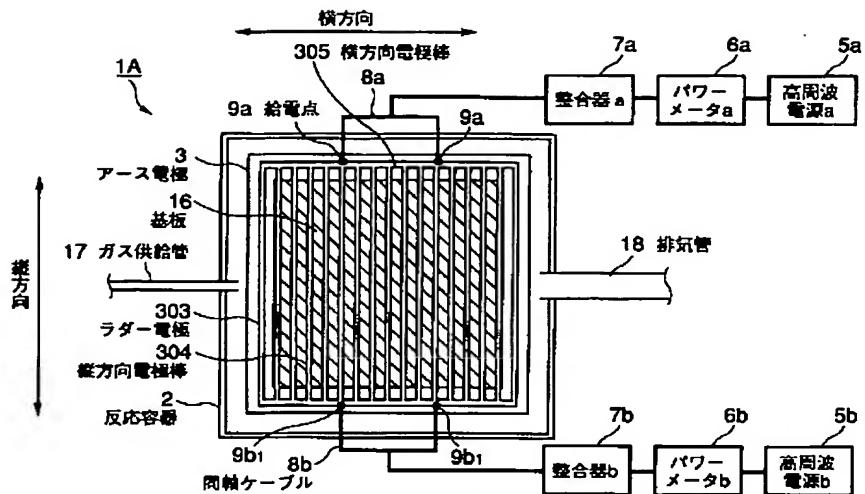
1A, 1B, 1C, 1D, 1E, 1F…プラズマCVD装置、  
2…反応容器、

3…アース電極(基板ヒータ)、  
5a, 5b…高周波電源、  
6a, 6a<sub>1</sub>, 6a<sub>2</sub>, 6b, 6b<sub>1</sub>, 6b<sub>2</sub>…パワーメータ、  
7a, 7b…整合器、  
8a, 8b…同軸ケーブル、  
9, 9a, 9b<sub>1</sub>, 9b<sub>2</sub>…給電点、  
16…基板、

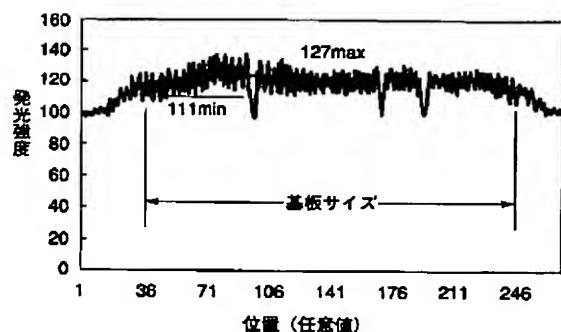
17…ガス供給管、  
18…排気管、  
20…発信器、  
22…保護回路、  
24a, 24b…アイソレータ、  
26, 26a, 26b…分配器、  
30a, 30b…位相検出器、  
33…位相シフト器、  
34…ファンクションジェネレータ、  
40…ミキサー、

50…AM変調発振器、  
100…平行平板電極型プラズマCVD装置、  
110…ラダー電極型プラズマCVD装置、  
303…ラダー電極、  
304…縦方向電極棒、  
305…横方向電極棒。

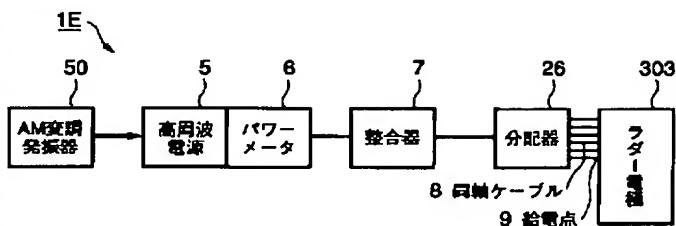
【図 1】



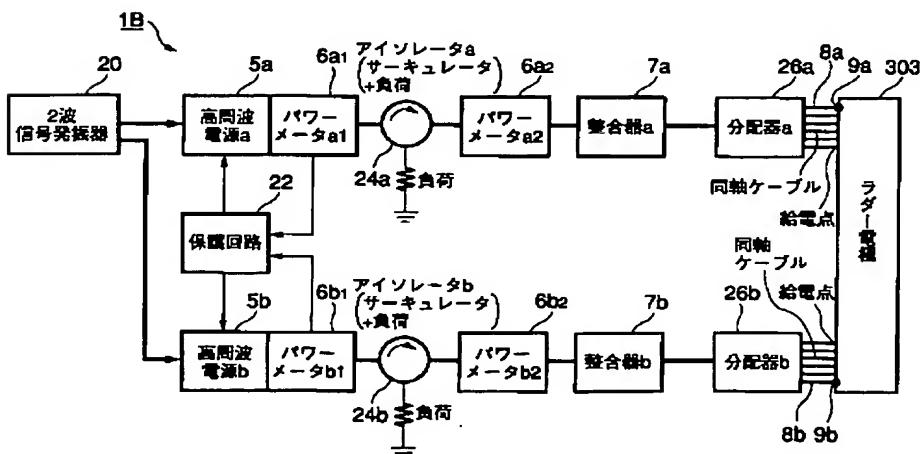
【図 2】



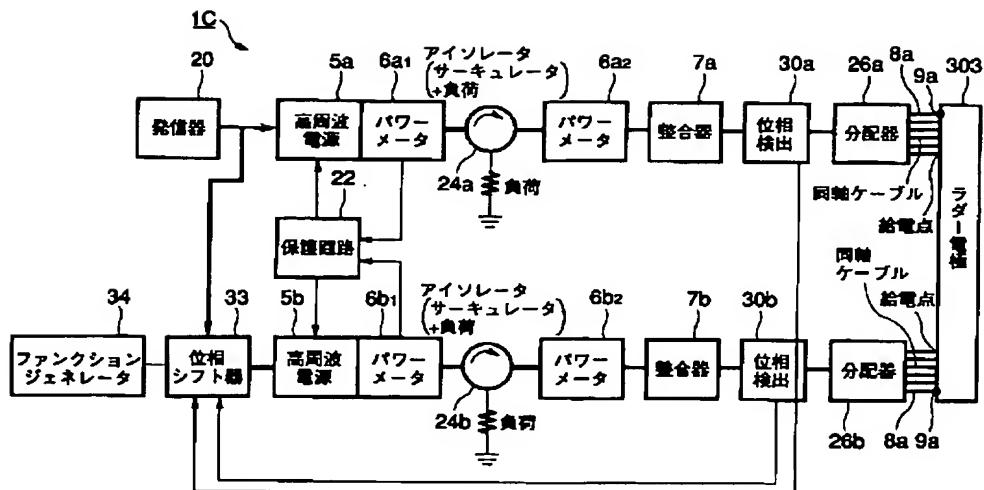
【図 6】



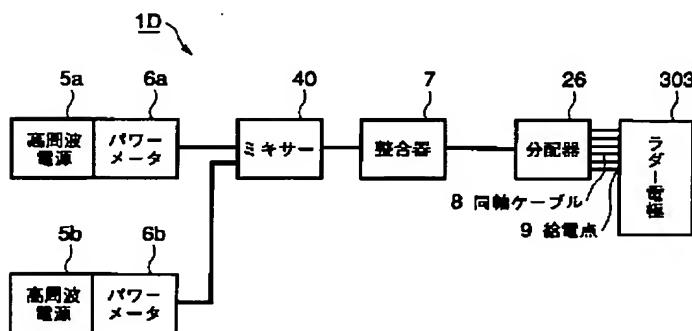
【図 3】



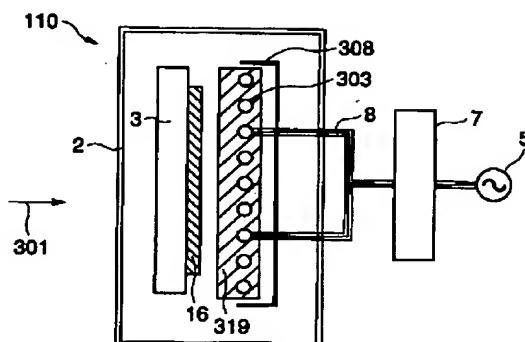
【図 4】



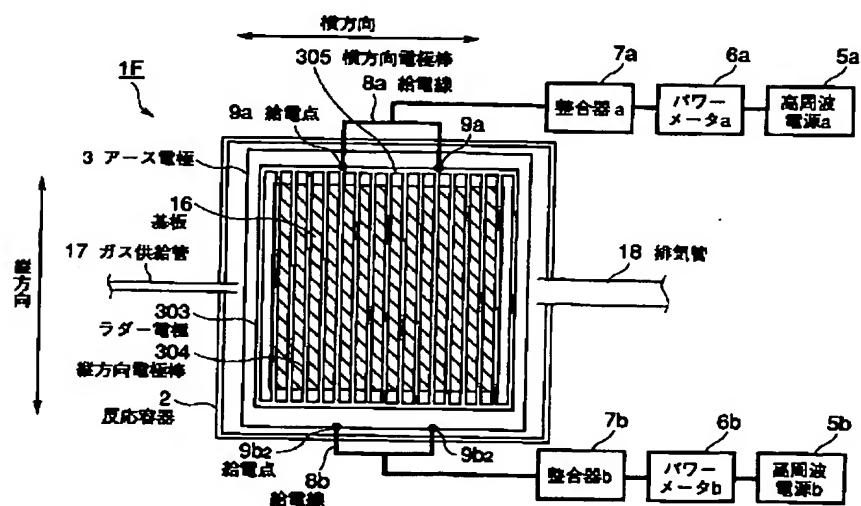
【図 5】



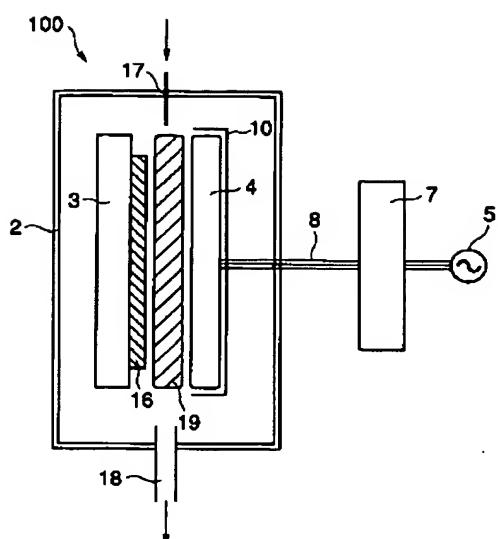
【図 9】



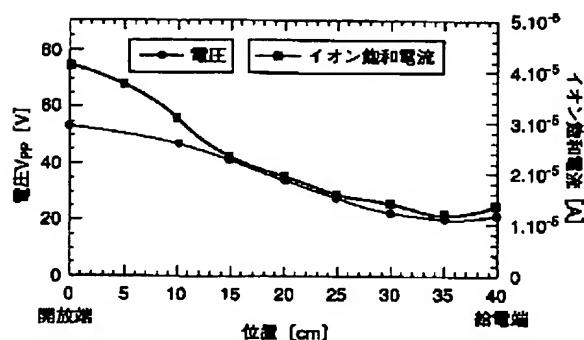
【図 7】



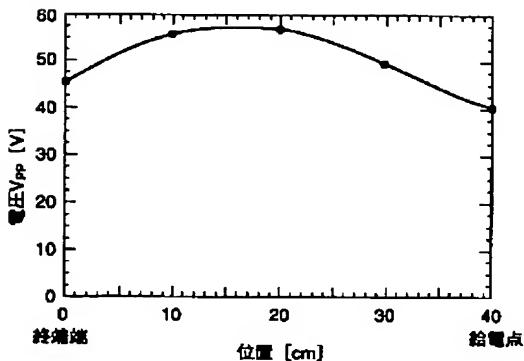
【図 8】



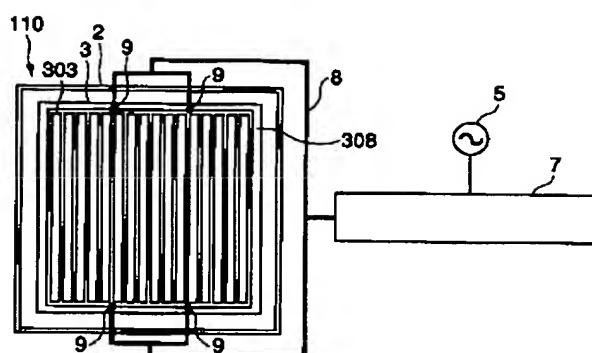
【図 11】



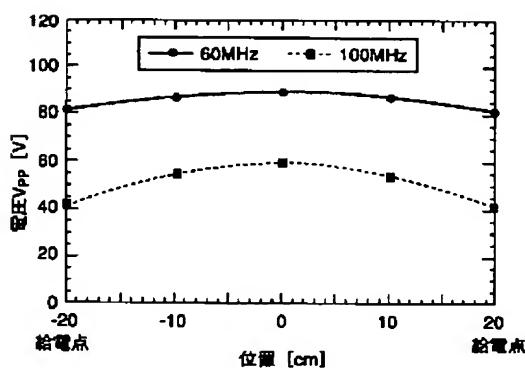
【図 13】



【図 10】



【図 12】



## フロントページの続き

(72)発明者 竹内 良昭  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 真島 浩  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 青井 辰史  
長崎県長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工  
業株式会社長崎造船所内

(72)発明者 村田 正義  
長崎県長崎市深堀町五丁目717番地1 長  
菱エンジニアリング株式会社内

F ターム(参考) 4K030 AA06 AA17 BA30 CA12 DA03  
DA04 FA01 FA03 JA03 JA11  
JA18 KA15 KA17 KA18 KA30  
KA41

5F004 AA01 BA06 BB11 BB13 CA03  
5F045 AA08 AB03 AB04 AB33 BB02  
BB15 CA13 EH04 EH13 EH19  
GB15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**